

(19)日本国特許庁 (J P)

## (12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2001-125260

(P2001-125260A)

(43)公開日 平成13年5月11日(2001.5.11)

(51)Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テマコード <sup>*</sup> (参考)
G 0 3 F 7/004	5 0 6	G 0 3 F 7/004	5 0 6 2 H 0 2 5
B 4 1 N 1/14		B 4 1 N 1/14	2 H 0 9 6
G 0 3 F 7/00	5 0 3	G 0 3 F 7/00	5 0 3 2 H 1 1 4
7/029		7/029	
7/038	5 0 5	7/038	5 0 5
審査請求 未請求 請求項の数1 O L (全 27 頁)			

(21)出願番号 特願平11-308286

(22)出願日 平成11年10月29日(1999.10.29)

(71)出願人 000005201

富士写真フイルム株式会社

神奈川県南足柄市中沼210番地

(72)発明者 青島 桂太郎

静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士写真フイルム株式会社内

(74)代理人 100079049

弁理士 中島 淳 (外3名)

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 ネガ型画像記録材料

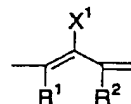
## (57)【要約】

【課題】 赤外線放射レーザーを用いてデジタルデータから直接記録可能であり、画像形成時の加熱処理を行わなくても、良好な印刷物が多数枚得られる耐刷性に優れた平版印刷版用のネガ型画像記録材料を提供する。

【解決手段】 (A)赤外線吸収剤と、(B)オニウム塩と、(C)ラジカル重合性化合物と、(D)バインダーポリマーを含み、赤外線の照射により記録可能なネガ型画像記録材料であって、(A)赤外線吸収剤として、下記一般式(I)で示される部分構造を有するシアニン色素の少なくとも1種を含有する。式中、X<sup>1</sup>は、ハロゲン原子、またはX<sup>2</sup>-L<sup>1</sup>を示し、X<sup>2</sup>は酸素原子、硫黄原子を示し、L<sup>1</sup>は、炭素原子数1~12の炭化水素基を示す。R<sup>1</sup>およびR<sup>2</sup>は、炭素原子数1~12の炭化水素基を示し、互いに結合し環構造を形成していても良い。

【化1】

一般式 (I)



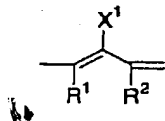
## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) 赤外線吸収剤と、(B) オニウム塩と、(C) ラジカル重合性化合物と、(D) バインダーポリマーを含み、赤外線の照射により記録可能なネガ型画像記録材料であって、

該(A) 赤外線吸収剤として、下記一般式(I)で示される部分構造を有するシアニン色素の少なくとも1種を含有することを特徴とするネガ型画像記録材料。

## 【化1】

## 一般式(I)



式中、X¹は、ハロゲン原子、またはX²-L¹を示す。ここで、X²は酸素原子または、硫黄原子を示し、L¹は、炭素原子数1～12の炭化水素基を示す。R¹およびR²は、それぞれ独立に、炭素原子数1～12の炭化水素基を示す。なお、R¹とR²とは互いに結合し環構造を形成していても良い。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は平版印刷用版材やカラプルーフ、フォトレジスト及びカラーフィルターとして使用できる画像記録材料に関するものである。特にコンピュータ等のデジタル信号に基づいて赤外線レーザを走査することにより直接製版できる、いわゆるダイレクト製版可能な平版印刷版原板として使用可能なネガ型画像記録材料に関する。

## 【0002】

【従来の技術】従来、コンピュータのデジタルデータから直接製版するシステムとしては、①電子写真法によるもの、②青色又は緑色を発光するレーザを用い露光する光重合系によるもの、③銀塩を感光性樹脂上に積層したもの、④銀塩拡散転写法によるもの等が提案されている。

【0003】しかしながら、①の電子写真法を用いるものは、帯電、露光、現像等画像形成のプロセスが煩雑であり、装置が複雑で大がかりなものになる。また、②の光重合系によるものでは、青色や緑色の光に対して高感度な版材を使用するため、明室での取扱いが難しくなる。③、④の方法では銀塩を使用するため現像等の処理が煩雑になる、処理廃液中に銀が含まれる等の欠点がある。

【0004】一方、近年におけるレーザの発展は目ざましく、特に波長760nmから1200nmの赤外線を放射する固体レーザ及び半導体レーザは、高出力かつ小型のものが容易に入手できるようになっている。コンピュータ等のデジタルデータから直接製版する際の記録光源として、これらのレーザは非常に有用である。しかし、実用上有用な多くの感光性記録材料は、感光波長が

760nm以下の可視光域であるため、これらの赤外線レーザでは画像記録できない。このため、赤外線レーザで記録可能な材料が望まれている。

【0005】このような赤外線レーザにて記録可能な画像記録材料として、US4、708、925号に記載されている、オニウム塩、フェノール樹脂及び分光増感剤より成る記録材料がある。この画像記録材料は、オニウム塩とフェノール樹脂により発現する現像液に対する溶解抑制効果を利用したポジ型の画像記録材料であり、本発明のようなネガ型ではない。一方、ネガ型の画像記録材料としては、赤外線吸収剤、酸発生剤、レゾール樹脂及びノボラック樹脂より成る記録材料がUS5、340、699号に記載されている。しかしながら、このようなネガ型の画像記録材料は、画像形成のためにはレーザ露光後に加熱処理が必要であり、このため、露光後の加熱処理を必要としないネガ型の画像記録材料が所望されていた。例えば、特公平7-103171号には、特定の構造を有するシアニン色素、ヨードニム塩及びエチレン性不飽和二重結合を有する付加重合可能な化合物より成る、画像様露光後の加熱処理を必要としない記録材料が記載されているが、この画像記録材料は、形成された画像部の強度が低く、例えば平版印刷版として用いた場合、印刷時に得られる印刷物の枚数が少ないという問題があった。さらに、画像記録層塗布液の保存安定性が充分でなく、記録層塗布液を長期保存した後、平版印刷版材料を作成すると、画像形成後の印刷において非画像部に汚れが発生し、かつ画像部の強度が大きく低下し、印刷枚数がさらに少なくなるという問題があった。

## 【0006】

【発明が解決しようとする課題】従って、本発明の目的は、赤外線を放射する固体レーザ及び半導体レーザを用いて記録することにより、コンピュータ等のデジタルデータから直接記録可能であり、平版印刷版として用いた場合、画像形成時の加熱処理を行わなくても、良好な印刷物が多数枚得られる耐刷性に優れたネガ型画像記録材料を提供することである。さらに、記録層塗布液の保存安定性に優れ、長期保存が可能なネガ型画像記録材料を提供することである。

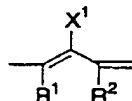
## 【0007】

【課題を解決するための手段】本発明者は、ネガ型画像記録材料の構成成分に着目し、鋭意検討の結果、特定の部分構造を有するシアニン色素を赤外線吸収剤として用いることにより、上記目的が達成できることを見出し、本発明を完成するに至った。即ち、本発明のネガ型画像記録材料は、(A) 赤外線吸収剤と、(B) オニウム塩と、(C) ラジカル重合性化合物と、(D) バインダーポリマーを含み、赤外線の照射により記録可能なネガ型画像記録材料であって、該(A) 赤外線吸収剤として、下記一般式(I)で示される部分構造を有するシアニン色素を含有することを特徴とする。

【0008】

【化2】

一般式 (I)



【0009】式中、X¹は、ハロゲン原子、またはX²-L¹を示す。ここで、X²は酸素原子または、硫黄原子を示し、L¹は、炭素原子数1～12の炭化水素基を示す。R¹およびR²は、それぞれ独立に、炭素原子数1～12の炭化水素基を示す。なお、R¹とR²とは互いに結合し環構造を形成していても良い。本発明の作用は明確ではないが、前記部分構造を有する赤外線吸収剤は赤外線レーザーの照射による発熱性に優れており、これを用いることにより、赤外線レーザー照射により発生する熱のみで、オニウム塩の分解によるラジカル発生と、これに引き続くラジカル重合反応が充分進行するため、後加熱処理を行わなくても十分な耐熱性を有する画像を形成することができるものと考えられる。

【0010】

【発明の実施の形態】以下本発明を詳細に説明する。

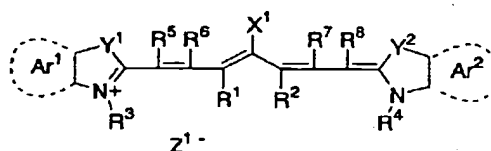
〔A〕一般式 (I) で示される部分構造を有するシアニン色素〕本発明では、前記一般式 (I) で示される部分構造を有するシアニン色素を赤外線吸収剤として使用する。一般式 (I) 中、X¹は、ハロゲン原子、またはX²-L¹を示す。ここで、X²は酸素原子または、硫黄原子を示し、L¹は、炭素原子数1～12の炭化水素基を示す。R¹およびR²は、それぞれ独立に、炭素原子数1～12の炭化水素基を示す。記録層塗布液の保存安定性から、R¹およびR²は、炭素原子数2個以上の炭化水素基であることが好ましく、さらに、R¹とR²とは互いに結合し、5員環または6員環を形成していることが特に好ましい。

【0011】本発明において好適に用いられる一般式 (I) で示される部分構造を有するシアニン色素としては、下記一般式 (II) で示される化合物が挙げられる。

【0012】

【化3】

一般式 (II)



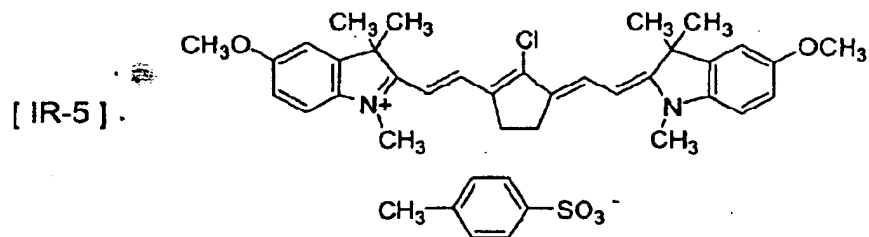
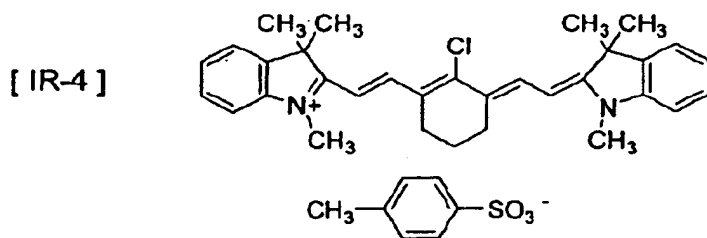
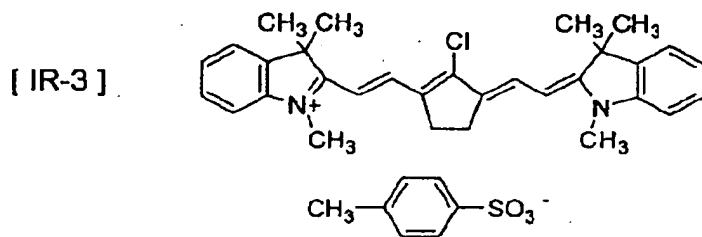
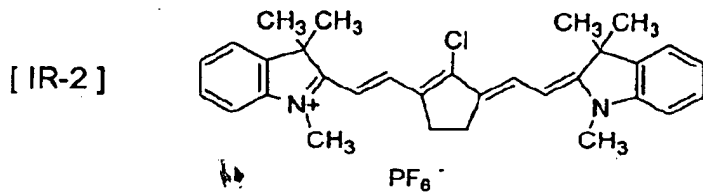
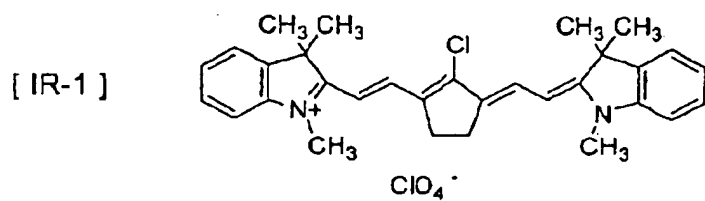
【0013】式中、X¹、R¹およびR²は、一般式 (I) と同じものを示す。Ar¹、Ar²は、それぞれ同じでも異なっても良く、置換基を有していても良い芳香族炭化水素基を示す。好ましい芳香族炭化水素基としては、ベンゼン環およびナフタレン環が挙げられる。また、好ましい置換基としては、炭素原子数12個以下の炭化水素基、ハロゲン原子、炭素原子数12個以下のアルコキシ基が挙げられる。Y¹、Y²は、それぞれ同じでも異なっても良く、硫黄原子または炭素原子数12個以下のジアルキルメチレン基を示す。R³、R⁴は、それぞれ同じでも異なっても良く、置換基を有していても良い炭素原子数20個以下の炭化水素基を示す。好ましい置換基としては、炭素原子数12個以下のアルコキシ基、カルボキシル基、スルホ基が挙げられる。R⁵、R⁶、R⁷およびR⁸は、それぞれ同じでも異なっても良く、水素原子または炭素原子数12個以下の炭化水素基を示す。原料の入手性から、好ましくは水素原子

である。また、Z¹⁻は、対アニオンを示す。ただし、R¹～R⁸のいずれかにスルホ基が置換されている場合は、Z¹⁻は必要ない。好ましいZ¹⁻は、記録層塗布液の保存安定性から、ハロゲンイオン、過塩素酸イオン、テトラフルオロボレートイオン、ヘキサフルオロホスフェートイオン、およびスルホン酸イオンであり、特に好ましくは、過塩素酸イオン、ヘキサフルオロホスフェートイオン、およびアリールスルホン酸イオンである。

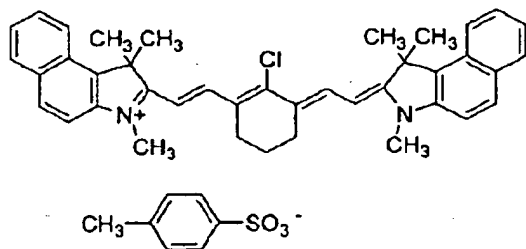
【0014】本発明において、好適に用いることのできる一般式 (I) で示される部分構造を有するシアニン色素の具体例〔IR-1〕～〔IR-17〕を以下に挙げるが、本発明はこれらに制限されるものではない。なお、これらのうち具体例〔IR-1〕～〔IR-12〕が、前記一般式 (II) で示されるシアニン色素である。

【0015】

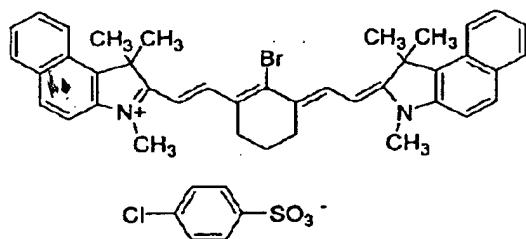
【化4】



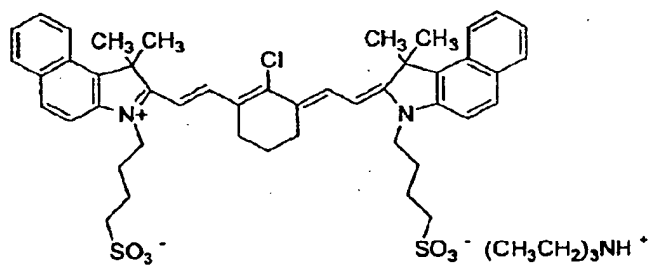
[IR-6]



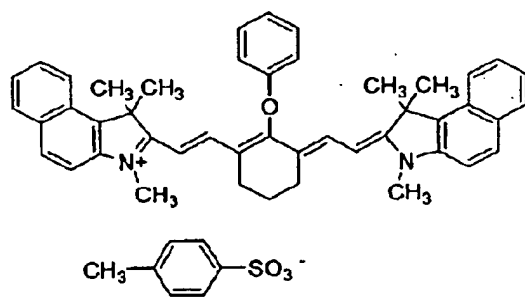
[IR-7]



[IR-8]



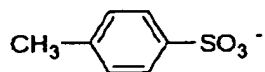
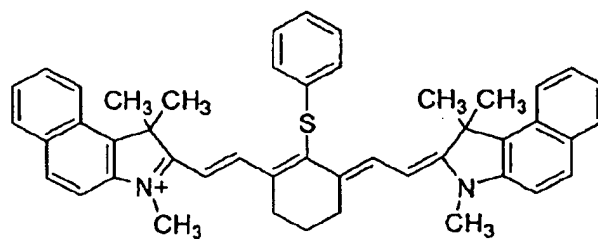
[IR-9]



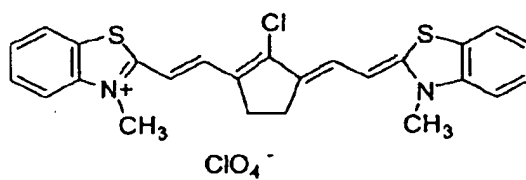
[0017]

[化6]

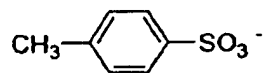
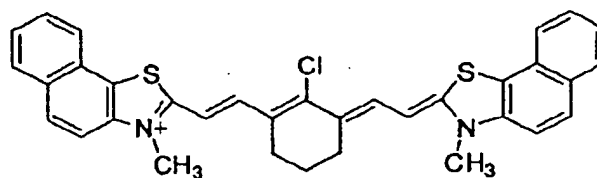
[IR-10]



[IR-11]



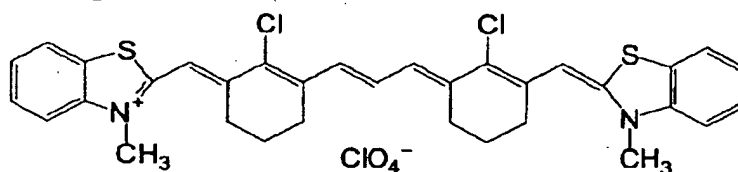
[IR-12]



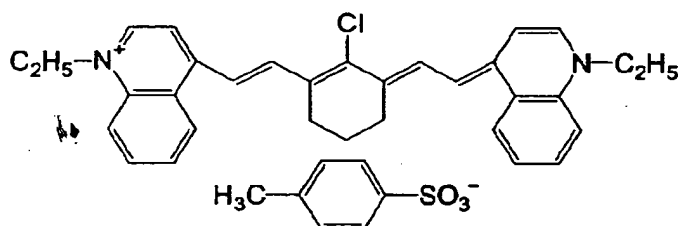
[0018]

[化7]

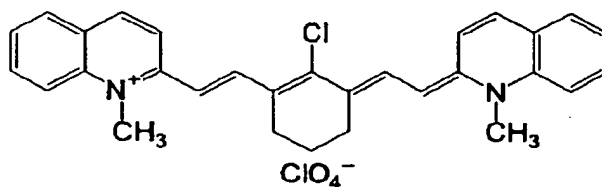
[IR-13]



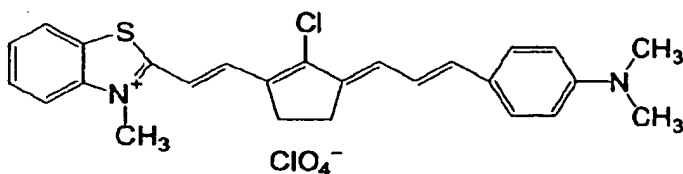
[IR-14]



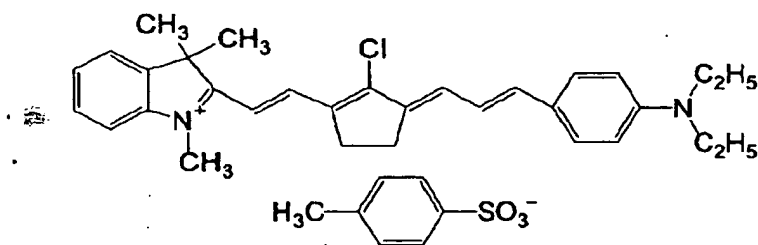
[IR-15]



[IR-16]



[IR-17]



【0019】一般式(I)で示される部分構造を有するシアニン色素を用いると、このような部分構造を持たないシアニン色素に比べ、記録層塗布液の保存安定性が飛躍的に向上する。その原因は明確ではないが、ハロゲン原子、酸素原子および硫黄原子の誘起効果による電子的な要因と、R<sup>1</sup>とR<sup>2</sup>による立体的な要因の相乗効果により、記録層塗布液中でのオニウム塩との反応が抑えられるためと推定できる。

【0020】これらのシアニン色素は、画像記録材料全

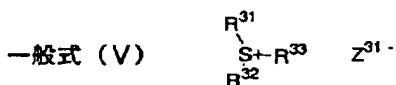
固形分に対し0.01~50重量%、好ましくは0.1~20重量%、特に好ましくは1~10重量%の割合で画像記録材料中に添加することができる。添加量が0.01重量%未満であると感度が低くなり、また50重量%を越えると印刷時非画像部に汚れが発生する。また、これらのシアニン色素を用いて記録材料を作成した際、赤外線領域における吸収極大での光学濃度が、0.1~3.0の間にあることが好ましい。この範囲をはずれた場合、感度が低くなる傾向がある。光学濃度は前記赤外

線吸収剤の添加量と記録層の厚みとにより決定されるため、所定の光学濃度は両者の条件を制御することにより得られる。記録層の光学濃度は常法により測定することができる。測定方法としては、例えば、透明、或いは白色の支持体上に、乾燥後の塗布量が平版印刷版として必要な範囲において適宜決定された厚みの記録層を形成し、透過型の光学濃度計で測定する方法、アルミニウム等の反射性の支持体上に記録層を形成し、反射濃度を測定する方法等が挙げられる。これらのシアニン色素は、1種のみを用いても良いし、2種以上を併用しても良い。また、これらのシアニン色素は他の成分と同一の層に添加してもよいし、別の層を設け、そこへ添加してもよい。

【0021】〔(B)オニウム塩〕本発明において好適に用いられるオニウム塩は、ヨードニウム塩、ジアゾニウム塩、スルホニウム塩である。本発明において、これらのオニウム塩は酸発生剤ではなく、ラジカル重合の開始剤として機能する。本発明において好適に用いられるオニウム塩は、下記一般式(III)～(V)で表されるオニウム塩である。

【0022】

【化8】



【0023】式(III)中、 $\text{Ar}^{11}$ と $\text{Ar}^{12}$ は、それぞれ独立に、置換基を有していても良い炭素原子数20個

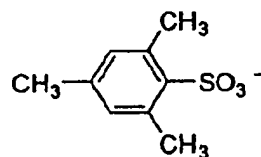
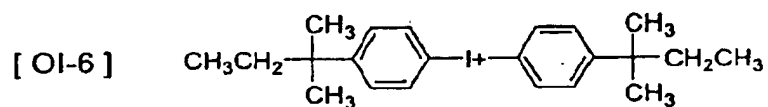
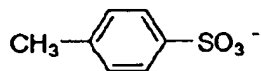
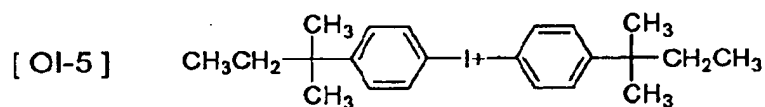
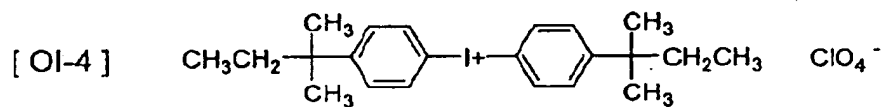
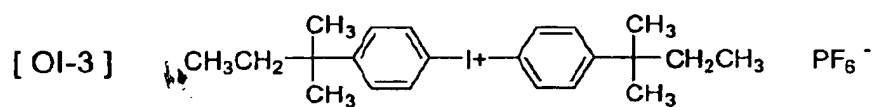
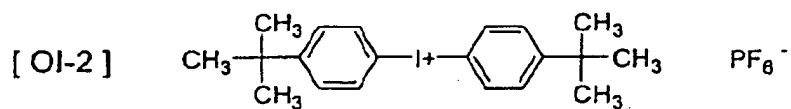
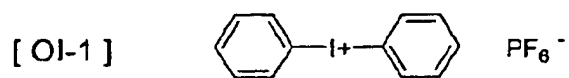
以下のアリール基を示す。このアリール基が置換基を有する場合の好ましい置換基としては、ハロゲン原子、ニトロ基、炭素原子数12個以下のアルキル基、炭素原子数12個以下のアルコキシ基、または炭素原子数12個以下のアリールオキシ基が挙げられる。 $\text{Z}^{11-}$ はハロゲンイオン、過塩素酸イオン、テトラフルオロボレートイオン、ヘキサフルオロホスフェートイオン、およびスルホン酸イオンからなる群より選択される対イオンを表し、好ましくは、過塩素酸イオン、ヘキサフルオロホスフェートイオン、およびアリールスルホン酸イオンである。式(IV)中、 $\text{Ar}^{21}$ は、置換基を有していても良い炭素原子数20個以下のアリール基を示す。好ましい置換基としては、ハロゲン原子、ニトロ基、炭素原子数12個以下のアルキル基、炭素原子数12個以下のアルコキシ基、炭素原子数12個以下のアリールオキシ基、炭素原子数12個以下のアルキルアミノ基、炭素原子数12個以下のジアルキルアミノ基、炭素原子数12個以下のアリールアミノ基または、炭素原子数12個以下のジアリールアミノ基が挙げられる。 $\text{Z}^{21-}$ は $\text{Z}^{11-}$ と同義の対イオンを表す。式(V)中、 $\text{R}^{31}$ 、 $\text{R}^{32}$ 及び $\text{R}^{33}$ は、それぞれ同じでも異なっても良く、置換基を有していても良い炭素原子数20個以下の炭化水素基を示す。好ましい置換基としては、ハロゲン原子、ニトロ基、炭素原子数12個以下のアルキル基、炭素原子数12個以下のアルコキシ基、または炭素原子数12個以下のアリールオキシ基が挙げられる。 $\text{Z}^{31-}$ は $\text{Z}^{11-}$ と同義の対イオンを表す。

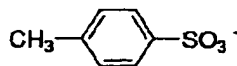
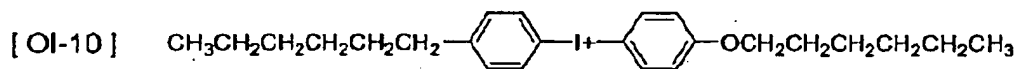
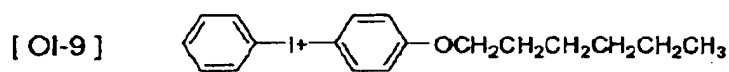
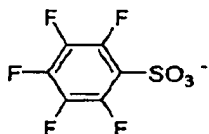
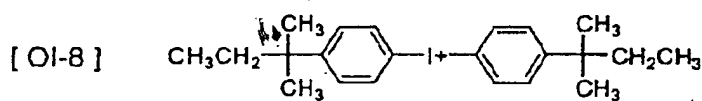
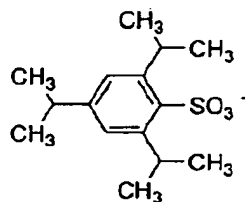
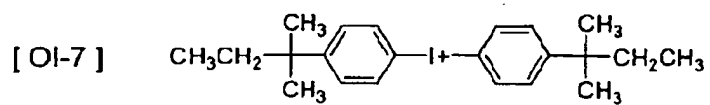
【0024】本発明において、好適に用いることのできる一般式(III)で示されるオニウム塩〔OI-1〕～〔OI-10〕、一般式(IV)で示されるオニウム塩〔ON-1〕～〔ON-5〕、及び一般式(V)で示されるオニウム塩〔OS-1〕～〔OS-5〕の具体例を以下に挙げる。

【0025】

【化9】

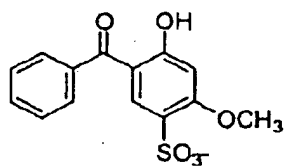
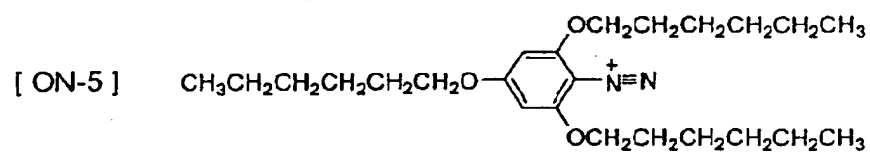
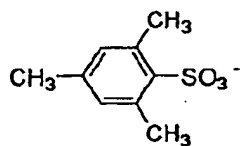
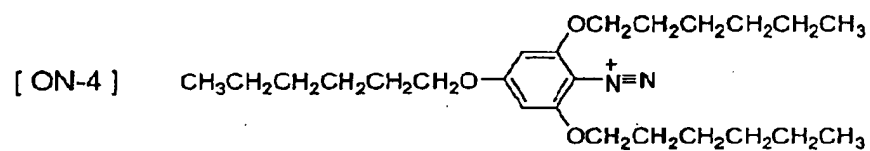
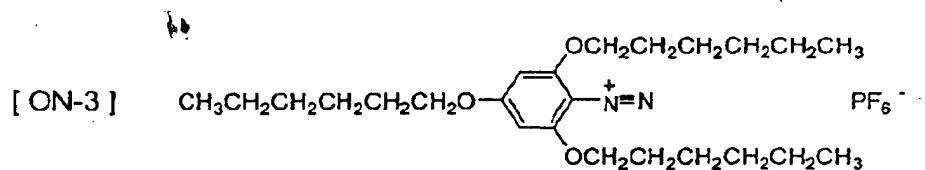
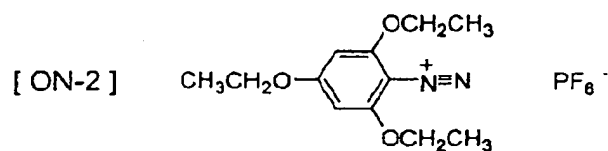
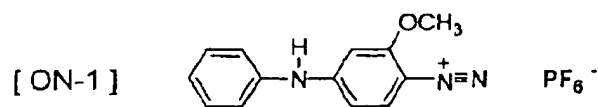


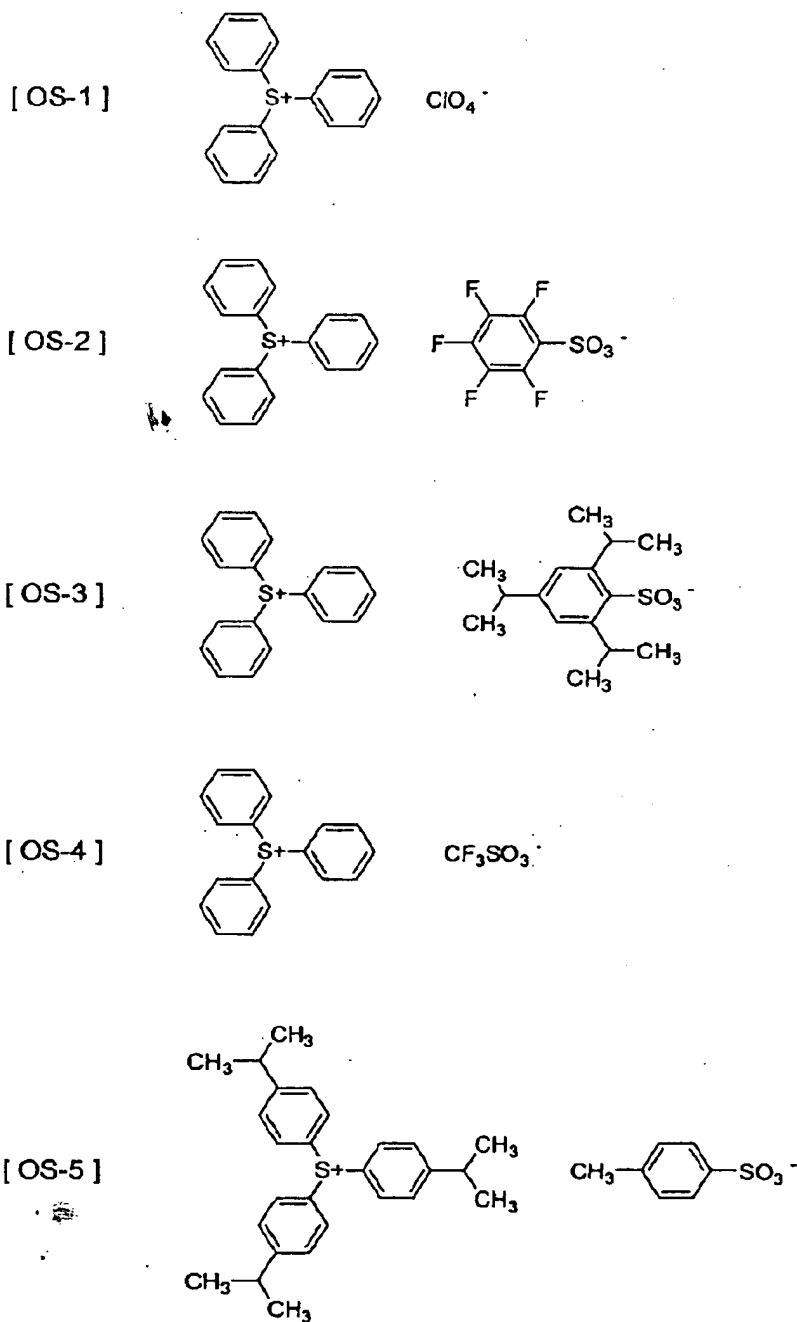




【0.027】

【化11】





【0029】本発明において用いられるオニウム塩は、極大吸収波長が400nm以下であることが好ましく、さらに360nm以下であることが好ましい。このように吸収波長を紫外線領域にすることにより、画像記録材料の取り扱いを白灯下で実施することができる。

【0030】これらのオニウム塩は、画像記録材料全固形分に対し0.1～50重量%、好ましくは0.5～30重量%、特に好ましくは1～20重量%の割合で画像記録材料中に添加することができる。添加量が0.1重量%未満であると感度が低くなり、また50重量%を越

えると印刷時非画像部に汚れが発生する。これらのオニウム塩は、1種のみを用いても良いし、2種以上を併用しても良い。また、これらのオニウム塩は他の成分と同一の層に添加してもよいし、別の層を設けそこへ添加してもよい。

【0031】〔(C)ラジカル重合性化合物〕本発明に使用されるラジカル重合性化合物は、少なくとも一個のエチレン性不飽和二重結合を有するラジカル重合性化合物であり、末端エチレン性不飽和結合を少なくとも1個、好ましくは2個以上有する化合物から選ばれる。こ

のような化合物群は当該産業分野において広く知られるものであり、本発明においてはこれらを特に限定無く用いる事ができる。これらは、例えばモノマー、プレポリマー、すなわち2量体、3量体およびオリゴマー、またはそれらの混合物ならびにそれらの共重合体などの化学的形態をもつ。モノマーおよびその共重合体の例としては、不飽和カルボン酸（例えば、アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、クロトン酸、イソクロトン酸、マレイン酸など）や、そのエステル類、アミド類があげられ、好ましくは、不飽和カルボン酸と脂肪族多価アルコール化合物とのエステル、不飽和カルボン酸と脂肪族多価アミン化合物とのアミド類が用いられる。また、ヒドロキシ基や、アミノ基、メルカプト基等の求核性置換基を有する不飽和カルボン酸エステル、アミド類と単官能もしくは多官能イソシアネート類、エポキシ類との付加反応物、単官能もしくは、多官能のカルボン酸との脱水縮合反応物等も好適に使用される。また、イソシアネート基やエポキシ基等の親電子性置換基を有する不飽和カルボン酸エステルまたはアミド類と、単官能もしくは多官能のアルコール類、アミン類およびチオール類との付加反応物、さらに、ハロゲン基やトシルオキシ基等の脱離性置換基を有する不飽和カルボン酸エステルまたはアミド類と、単官能もしくは多官能のアルコール類、アミン類およびチオール類との置換反応物も好適である。また、別の例として、上記の不飽和カルボン酸の代わりに、不飽和ホスホン酸、スチレン等に置き換えた化合物群を使用する事も可能である。

【0032】脂肪族多価アルコール化合物と不飽和カルボン酸とのエステルであるラジカル重合性化合物の具体例としては、アクリル酸エステルとして、エチレングリコールジアクリレート、トリエチレングリコールジアクリレート、1, 3-ブタンジオールジアクリレート、テトラメチレングリコールジアクリレート、プロピレングリコールジアクリレート、ネオペンチルグリコールジアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、トリメチロールエタントリアクリレート、ヘキサジオールジアクリレート、1, 4-シクロヘキサジオールジアクリレート、テトラエチレングリコールジアクリレート、ペンタエリスリトールジアクリレート、ペンタエリスリトールテトラアクリレート、ジペンタエリスリトールジアクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート、ソルビトールテトラアクリレート、ソルビトールペンタアクリレート、ソルビトールヘキサアクリレート、トリ（アクリロイルオキシエチル）イソシアヌレート、ポリエステルアクリレートオリゴマー等がある。

【0033】メタクリル酸エステルとしては、テトラメチレングリコールジメタクリレート、トリエチレングリ

コールジメタクリレート、ネオペンチルグリコールジメタクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレート、トリメチロールエタントリメタクリレート、エチレングリコールジメタクリレート、1, 3-ブタンジオールジメタクリレート、ヘキサジオールジメタクリレート、ペンタエリスリトールジメタクリレート、ペンタエリスリトールトリメタクリレート、ペンタエリスリトールテトラメタクリレート、ジペンタエリスリトールジメタクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサメタクリレート、ソルビトールトリメタクリレート、ソルビトールテトラメタクリレート、ビス〔p-(3-メタクリロキシ-2-ヒドロキシプロポキシ)フェニル〕ジメチルメタン、ビス〔p-(メタクリロキシエトキシ)フェニル〕ジメチルメタン等がある。

【0034】イタコン酸エステルとしては、エチレングリコールジイタコネート、プロピレングリコールジイタコネート、1, 3-ブタンジオールジイタコネート、1, 4-ブタンジオールジイタコネート、テトラメチレングリコールジイタコネート、ペンタエリスリトールジイタコネート、ソルビトールテトライタコネート等がある。

【0035】クロトン酸エステルとしては、エチレングリコールジクロトネート、テトラメチレングリコールジクロトネート、ペンタエリスリトールジクロトネート、ソルビトールテトラジクロトネート等がある。

【0036】イソクロトン酸エステルとしては、エチレングリコールジイソクロトネート、ペンタエリスリトールジイソクロトネート、ソルビトールテトライソクロトネート等がある。

【0037】マレイン酸エステルとしては、エチレングリコールジマレート、トリエチレングリコールジマレート、ペンタエリスリトールジマレート、ソルビトールテトラマレート等がある。

【0038】その他のエステルの例として、例えば、特公昭46-27926、特公昭51-47334、特開昭57-196231記載の脂肪族アルコール系エステル類や、特開昭59-5240、特開昭59-5241、特開平2-226149記載の芳香族系骨格を有するもの、特開平1-165613記載のアミノ基を含有するもの等も好適に用いられる。

【0039】また、脂肪族多価アミン化合物と不飽和カルボン酸とのアミドのモノマーの具体例としては、メチレンビス-アクリルアミド、メチレンビス-メタクリルアミド、1, 6-ヘキサメチレンビス-アクリルアミド、1, 6-ヘキサメチレンビス-メタクリルアミド、ジエチレントリアミントリスアクリルアミド、キシリレンビスアクリルアミド、キシリレンビスメタクリルアミド等がある。

【0040】その他の好ましいアミド系モノマーの例としては、特公昭54-21726記載のシクロヘキシレ

ン構造を有するものをあげる事ができる。

【0041】また、イソシアネートと水酸基の付加反応を用いて製造されるウレタン系付加重合性化合物も好適であり、そのような具体例としては、例えば、特公昭48-41708号公報中に記載されている1分子に2個以上のイソシアネート基を有するポリイソシアネート化合物に、下記式(VI)で示される水酸基を含有するビニルモノマーを付加させた1分子中に2個以上の重合性ビニル基を含有するビニルウレタン化合物等が挙げられる。

【0042】一般式(VI)

$\text{CH}_2=\text{C}(\text{R}^{11})\text{COOCH}_2\text{CH}(\text{R}^{12})\text{OH}$   
(ただし、 $\text{R}^{11}$ および $\text{R}^{12}$ は、 $\text{H}$ または $\text{CH}_3$ を示す。)

【0043】また、特開昭51-37193号、特公平2-32293号、特公平2-16765号に記載されているようなウレタンアクリレート類や、特公昭58-49860号、特公昭56-17654号、特公昭62-39417、特公昭62-39418号記載のエチレンオキサイド系骨格を有するウレタン化合物類も好適である。

【0044】さらに、特開昭63-277653、特開昭63-260909号、特開平1-105238号に記載される、分子内にアミノ構造やスルフィド構造を有するラジカル重合性化合物類を用いても良い。

【0045】その他の例としては、特開昭48-64183号、特公昭49-43191号、特公昭52-30490号、各公報に記載されているようなポリエステルアクリレート類、エポキシ樹脂と(メタ)アクリル酸を反応させたエポキシアクリレート類等の多官能のアクリレートやメタクリレートをあげる事ができる。また、特公昭46-43946号、特公平1-40337号、特公平1-40336号記載の特定の不飽和化合物や、特開平2-25493号記載のビニルホスホン酸系化合物等もあげる事ができる。また、ある場合には、特開昭61-22048号記載のペルフルオロアルキル基を含有する構造が好適に使用される。さらに日本接着協会誌 vol. 20, No. 7, 900~308ページ(1984年)に光硬化性モノマーおよびオリゴマーとして紹介されているものも使用することができる。

【0046】これらのラジカル重合性化合物について、どの様な構造を用いるか、単独で使用するか併用するか、添加量はどうかといった、使用方法の詳細は、最終的な記録材料の性能設計にあわせて、任意に設定できる。例えば、次のような観点から選択される。感度の点では1分子あたりの不飽和基含量が多い構造が好ましく、多くの場合、2官能以上がこのましい。また、画像部すなわち硬化膜の強度を高くするためには、3官能以上のものが良く、さらに、異なる官能数・異なる重合性基を有する化合物(例えば、アクリル酸エステル系化合物、

メタクリル酸エステル系化合物、スチレン系化合物等)を組み合わせて用いることで、感光性と強度の両方を調節する方法も有効である。大きな分子量の化合物や、疎水性の高い化合物は感度や膜強度に優れる反面、現像スピードや現像液中での析出といった点で好ましく無い場合がある。また、感光層中の他の成分(例えばバインダーポリマー、開始剤、着色剤等)との相溶性、分散性に対しても、ラジカル重合性化合物の選択・使用法は重要な要因であり、例えば、低純度化合物の使用や、2種以上化合物の併用によって、相溶性を向上させうることがある。また、支持体、オーバーコート層等の密着性を向上せしめる目的で特定の構造を選択することもあり得る。画像記録層中のラジカル重合性化合物の配合比に関しては、多い方が感度的に有利であるが、多すぎる場合には、好ましく無い相分離が生じたり、画像記録層の粘着性による製造工程上の問題(例えば、記録層成分の転写、粘着に由来する製造不良)や、現像液からの析出が生じる等の問題を生じうる。これらの観点から、ラジカル重合性化合物の好ましい配合比は、多くの場合、組成物全成分に対して5~80重量%、好ましくは20~75重量%である。また、これらは単独で用いても2種以上併用してもよい。そのほか、ラジカル重合性化合物の使用法は、酸素に対する重合阻害の大小、解像度、かぶり性、屈折率変化、表面粘着性等の観点から適切な構造、配合、添加量を任意に選択でき、さらに場合によっては下塗り、上塗りといった層構成・塗布方法も実施しうる。

【0047】〔(D) バインダーポリマー〕本発明においては、さらにバインダーポリマーを使用する。バインダーとしては線状有機ポリマーを用いることが好ましい。このような「線状有機ポリマー」としては、公知のものを任意に使用できる。好ましくは水現像あるいは弱アルカリ水現像を可能とするために、水あるいは弱アルカリ水に可溶性または膨潤性である線状有機ポリマーが選択される。線状有機ポリマーは、画像記録材料の皮膜形成剤としてだけでなく、水、弱アルカリ水あるいは有機溶剤現像剤としての用途に応じて選択使用される。例えば、水可溶性有機ポリマーを用いると水現像が可能になる。このような線状有機ポリマーとしては、側鎖にカルボン酸基を有するラジカル重合体、例えば特開昭59-44615号、特公昭54-34327号、特公昭58-12577号、特公昭54-25957号、特開昭54-92723号、特開昭59-53836号、特開昭59-71048号に記載されているもの、すなわち、メタクリル酸共重合体、アクリル酸共重合体、イタコン酸共重合体、クロトン酸共重合体、マレイン酸共重合体、部分エステル化マレイン酸共重合体等がある。また同様に側鎖にカルボン酸基を有する酸性セルロース誘導体がある。この他に水酸基を有する重合体に環状酸無水物を付加させたものなどが有用である。

【0048】特にこれらの中で、ベンジル基またはアリル基と、カルボキシル基を側鎖に有する（メタ）アクリル樹脂が、膜強度、感度、現像性のバランスに優れており、好適である。

【0049】また、特公平7-12004号、特公平7-120041号、特公平7-120042号、特公平8-12424号、特開昭63-287944号、特開昭63-287947号、特開平1-271741号、特願平10-116232号等に記載される酸基を含有するウレタン系バインダーポリマーは、非常に、強度に優れるので、耐刷性・低露光適性の点で有利である。

【0050】さらにこの他に水溶性線状有機ポリマーとして、ポリビニルピロリドンやポリエチレンオキサイド等が有用である。また硬化皮膜の強度を上げるためにアルコール可溶性ナイロンや2, 2'-ビス-(4-ヒドロキシフェニル)-アプロバンとエビクロロヒドリンのポリエーテル等も有用である。

【0051】本発明で使用されるポリマーの重量平均分子量については好ましくは5000以上であり、さらに好ましくは1万〜30万の範囲であり、数平均分子量については好ましくは1000以上であり、さらに好ましくは2000〜25万の範囲である。多分散度（重量平均分子量/数平均分子量）は1以上が好ましく、さらに好ましくは1.1〜1.10の範囲である。

【0052】これらのポリマーは、ランダムポリマー、ブロックポリマー、グラフトポリマー等いずれでもよいが、ランダムポリマーであることが好ましい。

【0053】本発明で使用されるポリマーは従来公知の方法により合成できる。合成する際に用いられる溶媒としては、例えば、テトラヒドロフラン、エチレンジクロリド、シクロヘキサノン、メチルエチルケトン、アセトン、メタノール、エタノール、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、2-メトキシエチルアセテート、ジエチレングリコールジメチルエーテル、1-メトキシ-2-アプロパノール、1-メトキシ-2-アプロピルアセテート、N, N-ジメチルホルムアミド、N, N-ジメチルアセトアミド、トルエン、酢酸エチル、乳酸メチル、乳酸エチル、ジメチルスルホキシド、水等が挙げられる。これらの溶媒は単独で又は2種以上混合して用いられる。

【0054】本発明で使用されるポリマーを合成する際に用いられるラジカル重合開始剤としては、アゾ系開始剤、過酸化合物開始剤等公知の化合物が使用できる。

【0055】本発明で使用されるバインダーポリマーは単独で用いても混合して用いてもよい。これらポリマーは、画像記録材料全固形分に対し20〜95重量%、好ましくは30〜90重量%の割合で画像記録材料中に添加される。添加量が20重量%未満の場合は、画像形成した際、画像部の強度が不足する。また添加量が95重量%を越える場合は、画像形成されない。またラジカル

重合可能なエチレン性不飽和二重結合を有する化合物と線状有機ポリマーは、重量比で1/9〜7/3の範囲とするのが好ましい。

【0056】[その他の成分]本発明では、さらに必要に応じてこれら以外に種々の化合物を添加してもよい。例えば、可視光域に大きな吸収を持つ染料を画像の着色剤として使用することができる。具体的には、オイルイエロー#101、オイルイエロー#103、オイルピンク#312、オイルグリーンBG、オイルブルーBO S、オイルブルー#603、オイルブラックBY、オイルブラックBS、オイルブラックT-505（以上オリエント化学工業（株）製）、ビクトリアビュアブルー、クリスタルバイオレット（CI42555）、メチルバイオレット（CI42535）、エチルバイオレット、ローダミンB（CI145170B）、マラカイトグリーン（CI42000）、メチレンブルー（CI52015）等、及び特開昭62-293247号に記載されている染料を挙げることができる。また、フクロシアニン系顔料、アゾ系顔料、カーボンブラック、酸化チタンなどの顔料も好適に用いることができる。

【0057】これらの着色剤は、画像形成後、画像部と非画像部の区別が付きやすいので、添加する方が好ましい。なお、添加量は、画像記録材料全固形分に対し、0.01〜10重量%の割合である。

【0058】また、本発明においては、画像記録材料の製造中あるいは保存中においてラジカル重合可能なエチレン性不飽和二重結合を有する化合物の不要な熱重合を阻止するために少量の熱重合防止剤を添加することが望ましい。適当な熱重合防止剤としてはハイドロキノン、p-メトキシフェノール、ジ-tert-ブチル-p-クレゾール、ピロガロール、tert-ブチルカタコール、ベンゾキノン、4, 4'-チオビス（3-メチル-6-tert-ブチルフェノール）、2, 2'-メチレンビス（4-メチル-6-tert-ブチルフェノール）、N-ニトロソ-N-フェニルヒドロキシルアミンアルミニウム塩等が挙げられる。熱重合防止剤の添加量は、全組成物の重量に対して約0.01重量%〜約5重量%が好ましい。また必要に応じて、酸素による重合阻害を防止するためにベヘン酸やベヘン酸アミドのような高級脂肪酸誘導体等を添加して、塗布後の乾燥の過程で感光層の表面に偏在させてもよい。高級脂肪酸誘導体の添加量は、全組成物の約0.1重量%〜約10重量%が好ましい。

【0059】また、本発明における画像記録材料中には、現像条件に対する処理の安定性を広げるため、特開昭62-251740号や特開平3-208514号に記載されているような非イオン界面活性剤、特開昭59-121044号、特開平4-13149号に記載されているような両性界面活性剤を添加することができる。

【0060】非イオン界面活性剤の具体例としては、ソルビタントリスチアレート、ソルビタンモノパルミテ-

ト、ソルビタントリオレート、ステアリン酸モノグリセリド、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル等が挙げられる。

【0061】両性界面活性剤の具体例としては、アルキルジ(アミノエチル)グリシン、アルキルポリアミノエチルグリシン塩酸塩、2-アルキル-N-カルボキシエチル-N-ヒドロキシエチルイミダゾリニウムベタイン、N-テトラデシル-N、N-ベタイン型(例えば、商品名アモーゲンK、第一工業(株)製)等が挙げられる。

【0062】上記非イオン界面活性剤及び両性界面活性剤の画像記録材料中に占める割合は、0.05~15重量%が好ましく、より好ましくは0.1~5重量%である。

【0063】さらに、本発明の画像記録材料中には、必要に応じ、塗膜の柔軟性等を付与するために可塑剤が加えられる。例えば、ポリエチレングリコール、クエン酸トリブチル、フタル酸ジエチル、フタル酸ジブチル、フタル酸ジヘキシル、フタル酸ジオクチル、リン酸トリクレジル、リン酸トリブチル、リン酸トリオクチル、オレイン酸テトラヒドロフルフリル等が用いられる。

【0064】本発明の画像記録材料では、通常上記各成分を溶媒に溶かして、適当な支持体上に塗布する。ここで使用する溶媒としては、エチレンジクロライド、シクロヘキサノン、メチルエチルケトン、メタノール、エタノール、プロパノール、エチレングリコールモノメチルエーテル、1-メトキシ-2-プロパノール、2-メトキシエチルアセテート、1-メトキシ-2-プロピルアセテート、ジメトキシエタン、乳酸メチル、乳酸エチル、N、N-ジメチルアセトアミド、N、N-ジメチルホルムアミド、テトラメチルウレア、N-メチルピロリドン、ジメチルスルホキシド、スルホラン、γ-ブチラクトン、トルエン、水等を挙げることができるがこれに限定されるものではない。これらの溶媒は単独又は混合して使用される。溶媒中の上記成分(添加剤を含む全固形分)の濃度は、好ましくは1~50重量%である。

【0065】また塗布、乾燥後に得られる支持体上の塗布量(固形分)は、用途によって異なるが、平版印刷用版材についていえば一般的に0.5~5.0g/m<sup>2</sup>が好ましい。塗布する方法としては、種々の方法を用いることができるが、例えば、バーコーター塗布、回転塗布、スプレー塗布、カーテン塗布、ディップ塗布、エアナイフ塗布、ブレード塗布、ロール塗布等を挙げることができる。塗布量が少なくなるにつれて、見かけの感度は大になるが、画像記録膜の皮膜特性は低下する。

【0066】本発明における画像記録材料には、塗布性を良好化するための界面活性剤、例えば、特開昭62-170950号に記載されているようなフッ素系界面活性剤を添加することができる。好ましい添加量は、全画像記録材料固形分中0.01~1重量%、さらに好ましく

は0.05~0.5重量%である。

【0067】[支持体]本発明の画像記録材料を塗布可能な支持体としては、寸度的に安定な板状物であり、例えば、紙、プラスチック(例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン等)がラミネートされた紙、金属板(例えば、アルミニウム、亜鉛、銅等)、プラスチックフィルム(例えば、二酢酸セルロース、三酢酸セルロース、プロピオン酸セルロース、酪酸セルロース、酢酸酪酸セルロース、硝酸セルロース、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレン、ポリスチレン、ポリプロピレン、ポリカーボネート、ポリビニルアセタール等)、上記の如き金属がラミネート若しくは蒸着された紙又はプラスチックフィルム等が挙げられる。好ましい支持体としては、ポリエステルフィルム又はアルミニウム板が挙げられる。

【0068】本発明の画像記録材料を平版印刷版として使用する場合、支持体としては軽量で表面処理性、加工性、耐食性に優れたアルミニウム板を使用することが好ましい。この目的に供されるアルミニウム材質としては、JIS 1050材、JIS 1100材、JIS 1070材、Al-Mg系合金、Al-Mn系合金、Al-Mn-Mg系合金、Al-Zr系合金、Al-Mg-Si系合金などが使用される。

【0069】支持体に使用しうるアルミニウム材質に関する公知技術を以下に列挙する。

(1)JIS 1050材に関しては、下記の技術が開示されている。

特開昭59-153861号、特開昭61-51395、特開昭62-146694、特開昭60-215725、特開昭60-215726、特開昭60-215727、特開昭60-215728、特開昭61-272357、特開昭58-11759、特開昭58-42493、特開昭58-221254、特開昭62-148295、特開平4-254545、特開平4-165041、特公平3-68939、特開平3-234594、特公平1-47545、特開昭62-140894号公報など。また、特公平1-35910、特公昭55-28874等も知られている。

【0070】(2)JIS 1070材に関しては、下記の技術が開示されている。

特開平7-81264、特開平7-305133、特開平8-49034、特開平8-73974、特開平8-108659、特開平8-92679号など。

【0071】(3)Al-Mg系合金に関しては、下記の技術が開示されている。

特公昭62-5080、特公昭63-60823、特公平3-61753、特開昭60-203496、特開昭60-203497、特公平3-11635、特開昭61-274993、特開昭62-23794、特開昭63-47347、特開昭63-47348、特開昭63



-47349、特開昭64-61293、特開昭63-135294、特開昭63-87288、特公平4-73392、特公平7-100844、特開昭62-149856、特公平4-73394、特開昭62-181191、特公平5-76530、特開昭63-30294、特公平6-37116号など。また、特開平2-215599、特開昭61-201747等も知られている。

【0072】(4) Al-Mn系合金に関しては、下記の技術が開示されている。

特開昭60-230951、特開平1-306288、特開平2-293189号など。また、特公昭54-42284、特公平4-19291、特公平4-19291、特公平4-19292、特開昭61-35995、特開昭64-51992、US5009722、US5028276、特開平4-226394等も知られている。

【0073】(5) Al-Mn-Mg系合金に関しては、下記の技術が開示されている。

特開昭62-86143、特開平3-222796。また、特公昭63-60824、特開昭60-63346、特開昭60-63347、EP223737、特開平1-283350、US4818300、BR1222777等が知られている。

【0074】(6) Al-Zr系合金に関して、下記の技術が知られている。

特公昭63-15978、特開昭61-51395。また、特開昭63-143234、特開昭63-143235等も知られている。

【0075】(7) Al-Mg-Si系合金に関しては、BR1421710等が知られている。

【0076】また、支持体用アルミニウム板の製造方法としては、下記の内容が使用できる。前述のような含有成分及び、合金成分割合のアルミニウム合金溶湯を常法に従い清浄化処理を施し、鋳造する。清浄化処理には、溶湯中の水素などの不要なガスを除去するために、フラックス処理、Arガス、 $\text{C}_2$ ガス等を使った脱ガス処理や、セラミックチューブフィルタ、セラミックフォームフィルタ、等のいわゆるリジッドメディアフィルタや、アルミナフレック、アルミナボール等を炉材とするフィルタや、グラスクロスフィルタ等を使ったフィルタリング。あるいは、脱ガスとフィルタリングを組み合わせた処理が行われる。これらの清浄化処理は、溶湯中の、非金属介在物、酸化物、等の異物による欠陥、溶湯にとけ込んだガスによる欠陥を防ぐために、実施されることが望ましい。

【0077】溶湯のフィルタリングに関しては、特開平6-57342、特開平3-162530、特開平5-140659、特開平4-231425、特開平4-276031、特開平5-311261、特開平6-13

6466等が知られている。

【0078】溶湯の脱ガスに関しては、特開平5-51659、特開平5-51660、実開平5-49148、特開平7-40017などが知られている。

【0079】以上のように、清浄化処理を施された溶湯を使って、鋳造を行う。鋳造方法に関しては、DC鋳造法に代表される、固定鋳型を用いる方法と、連続鋳造法に代表される、駆動鋳型を用いる方法がある。DC鋳造法を用いた場合、冷却速度は、1~300℃/秒の範囲で凝固される。1℃/秒未満であると、粗大な金属間化合物が多数形成される。

【0080】連続鋳造法には、ハンター法、3C法に代表される、冷却ロールを用いた方法、ハズレー法、アルスイスキャスターII型に代表される冷却ベルト、冷却ブロックを用いた方法が、工業的に行われている。連続鋳造法を用いた場合の冷却速度は、100~1000℃/秒の範囲で凝固される。一般的に、DC鋳造法に比べて、冷却速度が速いため、アルミマトリックスに対する、合金成分の固溶度を高くできる特徴がある。連続鋳造法に関しては、本願発明者らによって、特開平3-79798、特開平5-201166、特開平5-156414、特開平6-262203、特開平6-122949、特開平6-210406、特開平6-262308等が開示されている。

【0081】DC鋳造を行った場合、板厚300~800mmの鋳塊が製造できる。その鋳塊は、常法に従い、面削を行われ、表層の1~30mm。望ましくは、1~10mmを切削される。その後、必要に応じて、均熱化処理を行われる。均熱化処理を行う場合、金属間化合物が粗大化してしまわないように、450~620℃で1時間以上、48時間以下の熱処理が施される。1時間より短い場合は、均熱化処理の効果が不十分となる。次いで、熱間圧延、冷間圧延を行って、アルミニウム圧延板とする。熱間圧延の開始温度としては、350~500℃の範囲とする。冷間圧延の前、または後、またはその途中において中間焼鈍処理を施しても良い。この場合の中間焼鈍条件は、バッチ式焼鈍炉を用いて280℃~600℃で2~20時間。望ましくは、350~500℃で2~10時間加熱する方法や、連続焼鈍炉を用いて400~600℃で360秒以下、望ましくは、450~550℃で120秒以下の加熱処理が採用できる。連続焼鈍炉を使って、10℃/秒以上の昇温速度で加熱すると、結晶組織を細かくすることもできる。

【0082】以上の工程によって、所定の厚さ0.1~0.5mmに仕上げられたAl板は平面性を改善するために、ローラレベラ、テンションレベラ等の矯正装置によって、平面性を改善しても良い。平面性の改善は、板をシート状にカットした後に行っても良いが、生産性を向上させるためには、連続したコイルの状態での平面性改善を行うことが望ましい。また、板巾を所定の巾に加

工するため、スリットラインを通すことが通常行われる。スリットによって切られた板の端面は、スリット刃に切られるときに、せん断面と破断面の片方、あるいは両方が生じる。

【0083】板の厚みの精度は、コイル全長にわたって、 $\pm 10 \mu\text{m}$ 以内、望ましくは $\pm 6 \mu\text{m}$ 以内が良い。また、幅方向の板厚差は $6 \mu\text{m}$ 以内、望ましくは $3 \mu\text{m}$ 以内が良い。また、板幅の精度は、 $\pm 1.0 \text{mm}$ 以内、望ましくは $\pm 0.5 \text{mm}$ 以内が望ましい。Al板の表面粗度は、圧延ロールの表面粗さの影響を受けやすいが、最終的に中心線表面粗さ(Ra)で、 $Ra = 0.1 \sim 1.0 \mu\text{m}$ 程度に仕上げるのがよい。Raが大きすぎると、平版印刷版用としての粗面化処理、感光層塗布をしたとき、Alのもともとの粗さすなわち、圧延ロールによって転写された粗い圧延条痕が感光層の上から見えるため、外観上好ましくない。Ra =  $0.1 \mu\text{m}$ 以下の粗さは、圧延ロールの表面を過度に低粗度に仕上げる必要が有るため、工業的に望ましくない。

【0084】また、Al板同士の摩擦によるキズの発生を防止するために、Al板の表面に、薄い油膜をもうけても良い。油膜には、必要に応じて、揮発性のものや、不揮発性のものが適宜用いられる。油量が多すぎると、製造ライン中でスリップ故障が発生するが、油量が皆無だとコイル輸送中にキズが発生する不具合が生じるので、油量は $3 \text{mg}/\text{m}^2$ 以上で $100 \text{mg}/\text{m}^2$ 以下、望ましい上限は $50 \text{mg}/\text{m}^2$ 以下、更に望ましくは $10 \text{mg}/\text{m}^2$ 以下が良い。冷間圧延に関しては、特開平6-210308等が開示されている。

【0085】連続鋳造を行った場合、例えば、ハンター法等の冷却ロールを用いると板厚 $1 \sim 10 \text{mm}$ の鋳造板を直接連続鋳造圧延でき、熱間圧延の工程を省略できるメリットが得られる。また、ハズレー法等の冷却ロールを用いると、板厚 $10 \sim 50 \text{mm}$ の鋳造板が鋳造でき、一般的に、鋳造直後に熱間圧延ロールを配置し連続的に圧延することで、板厚 $1 \sim 10 \text{mm}$ の連続鋳造圧延板が得られる。これらの連続鋳造圧延板は、DC鋳造の場合に説明したのと同じように、冷間圧延、中間焼鈍、平面性改善、スリット等の工程を経て $0.1 \sim 0.5 \text{mm}$ の板厚に仕上げられる。連続鋳造法を用いた場合の中間焼鈍条件、冷間圧延条件については、特開平6-220593、特開平6-210308、特開平7-54111、特開平8-92709等が開示されている。

【0086】上記方法で製造したAl板は表面に粗面化処理等の表面処理を行い、感光層を塗布して平版印刷板とすることが出来る。粗面化処理には、機械的粗面化、化学的粗面化、電気化学的粗面化が単独又は組み合わせて行われる。また、表面のキズ付き難さを確保するための陽極酸化処理を行ったり、親水性を増すための処理を行うことも好ましい。

【0087】以下に支持体の表面処理について説明す

る。アルミニウム板を粗面化するに先立ち、必要に応じ、表面の圧延油を除去するための例えば界面活性剤、有機溶剤またはアルカリ性水溶液などによる脱脂処理が行われてもよい。アルカリの場合、次いで酸性溶液で中和、スマット除去などの処理を行ってもよい。

【0088】次いで支持体と感光層の密着性を良好にし、かつ非画像部に保水性を与えるため、支持体の表面を粗面化する、いわゆる、砂目立て処理がなされている。この砂目立て処理法の具体的手段としては、サンドブラスト、ボールグレイン、ワイヤーグレイン、ナイロンブラシと研磨材/水スラリーによるブラシグレイン、研磨材/水スラリーを表面に高圧で吹き付けるホーニンググレインなどによる機械的砂目立て方法があり、またアルカリまたは酸あるいはそれらの混合物からなるエッチング剤で表面を粗面化処理する化学的砂目立て方法がある。また英国特許第896,563号公報、特開昭53-67507号公報、特開昭54-146234号公報及び特公昭48-28123号公報に記載されている電気化学的砂目立て方法、または特開昭53-123204号公報、特開昭54-63902号公報に記載されている機械的砂目立て方法と電気化学的砂目立て方法とを組み合わせた方法、特開昭56-55261号公報に記載されている機械的砂目立て方法と鉍酸のアルミニウム塩の飽和水溶液による化学的砂目立て方法とを組み合わせた方法も知られている。また上記支持体材料に、粒状体を接着剤またはその効果を有する方法で接着させて表面を粗面化する方法や、微細な凹凸を有する連続帯やロールを支持体材料に圧着させて凹凸を転写することによって粗面を形成させてもよい。

【0089】これらのような粗面化方法は複数を組み合わせて行ってもよく、その順序、繰り返し数などは任意に選択することができる。複数の粗面化処理を組み合わせる場合、その間に、続いて行う粗面化処理を均一に行えるようにするために酸またはアルカリ水溶液による化学的処理を行うことができる。上記、酸またはアルカリ水溶液の具体例としては、例えば弗酸、弗化ジルコン酸、りん酸、硫酸、塩酸、硝酸などの酸および水酸化ナトリウム、珪酸ナトリウム、炭酸ナトリウム、などのアルカリ水溶液が挙げられる。これらの酸またはアルカリ水溶液はそれぞれ一種または二種以上を混合して使用することができる。化学的処理はこれらの酸またはアルカリの $0.05 \sim 40$ 重量%水溶液を用い、 $40^\circ\text{C} \sim 100^\circ\text{C}$ の液温において $5 \sim 300$ 秒処理するのが一般的である。

【0090】前述のような粗面化処理すなわち砂目立て処理して得られた支持体の表面には、スマットが生成しているので、このスマットを除去するために適宜水洗あるいはアルカリエッチング等の処理を行うことが一般的に好ましい。このような処理としては、例えば特公昭48-28123号公報に記載されているアルカリエッチ

ング法や特開昭53-12739号公報に記載されている硫酸デスマット法等の処理方法が挙げられる。

【0091】本発明に用いられるアルミニウム支持体の場合には、前述のような前処理を施した後、通常、耐摩耗性、耐薬品性、保水性を向上させるために、陽極酸化によって支持体に酸化皮膜を形成させる。

【0092】アルミニウム板の陽極酸化処理に用いられる電解質としては多孔質酸化皮膜を形成するものならばいかなるものでも使用することができ、一般には硫酸、リン酸、蔞酸、クロム酸あるいはこれらの混酸が用いられる。それらの電解質の濃度は電解質の種類によって適宜決められる。陽極酸化の処理条件は用いる電解質により種々変わるので一概に特定し得ないが、一般的には電解質の濃度が1~80%溶液、液温は5~70℃、電流密度5~60A/dm<sup>2</sup>、電圧1~100V、電解時間10秒~5分の範囲にあれば適当である。陽極酸化皮膜の量は1.0g/m<sup>2</sup>以上が好適であるが、より好ましくは2.0~6.0g/m<sup>2</sup>の範囲である。陽極酸化皮膜が1.0g/m<sup>2</sup>未満であると耐刷性が不十分であったり、平版印刷版の非画像部に傷が付き易くなって、印刷時に傷の部分にインキが付着するいわゆる「傷汚れ」が生じ易くなる。

【0093】なお、このような陽極酸化処理は平版印刷版の支持体の印刷に用いる面に施されるが、電気力線の裏回りにより、裏面にも0.01~3g/m<sup>2</sup>の陽極酸化皮膜が形成されるのが一般的である。また、アルカリ水溶液（例えば数%の苛性ソーダ水溶液）や、熔融塩中での陽極酸化処理や、例えばホウ酸アンモン水溶液を用いた無孔性陽極酸化皮膜を形成させる陽極酸化処理なども行うことができる。

【0094】陽極酸化処理を行う前に、特開平4-148991号や特開平4-97896号に記載されている水和酸化皮膜生成を行ってもよく、また、特開昭63-56497号や特開昭63-67295号に記載されている金属珪酸塩溶液中での処理、水和酸化皮膜生成処理や、特開昭56-144195号に記載されている化成皮膜生成処理などを行うこともできる。

【0095】本発明のアルミニウム支持体は陽極酸化処理後に有機酸またはその塩による処理または、感光層塗布の下塗り層として用いることができる。有機酸またはその塩としては、有機カルボン酸、有機ホスホン酸、有機スルホン酸またはその塩等が挙げられるが、好ましくは有機カルボン酸またはその塩である。有機カルボン酸としては、蟻酸、酢酸、プロピオン酸、酪酸、ラウリン酸、パルミチン酸、ステアリン酸等の脂肪族モノカルボン酸類；オレイン酸、リノール酸等の不飽和脂肪族モノカルボン酸類；蔞酸、コハク酸、アジピン酸、マレイン酸等の脂肪族ジカルボン酸類；乳酸、グルコン酸、リンゴ酸、酒石酸、クエン酸等のオキシカルボン酸類；安息香酸、マンデル酸、サリチル酸、フタル酸等の芳香族カ

ルボン酸類およびIa、IIb、IIIb、IVa、VibおよびVIII族の金属塩およびアンモニウム塩が挙げられる。上記有機カルボン酸塩のうち好ましいのは蟻酸、酢酸、酪酸、プロピオン酸、ラウリン酸、オレイン酸、コハク酸および安息香酸の上記金属塩およびアンモニウム塩である。これらの化合物は単独でも2種以上組み合わせ用いてもよい。

【0096】これらの化合物は水、アルコールに0.001~10重量%、特に0.01~1.0重量%の濃度となるよう溶解されるのが好ましく、処理条件としては25~95℃、好ましくは50~95℃の温度範囲、pHは1~13、好ましくは2~10、10秒~20分、好ましくは10秒~3分間支持体を浸漬するか、処理液を支持体に塗布する。

【0097】また、さらに陽極酸化処理後、以下のような化合物溶液による処理や、これらの化合物を、感光層塗布の下塗り層として用いることができる。好適に用いられる化合物としては、例えば、置換基を有してもよいフェニルホスホン酸、ナフチルホスホン酸、アルキルホスホン酸、グリセロホスホン酸、メチレンジホスホン酸およびエチレンジホスホン酸などの有機ホスホン酸、置換基を有してもよいフェニルリン酸、ナフチルリン酸、アルキルリン酸およびグリセロリン酸などの有機リン酸、置換基を有してもよいフェニルホスフィン酸、ナフチルホスフィン酸、アルキルホスフィン酸およびグリセロホスフィン酸などの有機ホスフィン酸、グリシン、β-アラニン、バリン、セリン、スレオニン、アスパラギン酸、グルタミン酸、アルギニン、リジン、トリプトファン、パラヒドロキシフェニルグリシン、ジヒドロキシエチルグリシン、アントラニル酸等のアミノ酸；スルファミン酸、シクロヘキシルスルファミン酸等のアミノスルホン酸；1-アミノメチルホスホン酸、1-ジメチルアミノエチルホスホン酸、2-アミノエチルホスホン酸、2-アミノプロピルホスホン酸、4-アミノフェニルホスホン酸、1-アミノエタン-1, 1-ジホスホン酸、1-アミノ-1-フェニルメタン-1, 1-ジホスホン酸、1-ジメチルアミノエタン-1, 1-ジホスホン酸、エチレンジアミンテトラメチレンホスホン酸等のアミノホスホン酸等の化合物が挙げられる。

【0098】また、塩酸、硫酸、硝酸、スルホン酸（メタンスルホン酸等）または蔞酸と、アルカリ金属、アンモニア、低級アルカノールアミン（トリエタノールアミン等）、低級アルキルアミン（トリエチルアミン等）等との塩も好適に使用することができる。

【0099】ポリアクリルアミド、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、ポリエチレンイミンおよびその鉍酸塩、ポリ（メタ）アクリル酸およびその金属塩、ポリスチレンスルホン酸およびその金属塩、（メタ）アクリル酸アルキルエステルと2-アクリルアミド

ー2-メチルー1-プロパンスルホン酸およびその金属塩、塩化トリアルキルアンモニウムメチルスチレンのポリマーおよびその(メタ)アクリル酸とのコポリマー、ポリビニルホスホン酸等の水溶性ポリマーも好適に使用することができる。

【0100】さらに可溶性デンプン、カルボキシメチルセルロース、デキストリン、ヒドロキシエチルセルロース、アラビアガム、グアーガム、アルギン酸ソーダ、ゼラチン、グルコース、ソルビトールなども好適に使用することができる。これらの化合物は単独でも2種以上を組み合わせ用いてもよい。

【0101】処理の場合、これらの化合物は水かつ/またはメチルアルコールに0.001~10重量%、特に0.01~1.0重量%の濃度となるよう溶解されるのが好ましく、処理条件としては25~95℃、好ましくは50~95℃の温度範囲、pHは1~13、好ましくは2~10、10秒~20分、好ましくは10秒~3分間支持体を浸漬する。

【0102】感光層塗布の下塗り層として用いる場合は、同様に水かつ/またはメチルアルコールに0.001~10重量%、特に0.01~1.0重量%の濃度となるように溶解され、必要に応じて、アンモニア、トリエチルアミン、水酸化カリウムなどの塩基性物質や、塩酸、リン酸などの酸性物質によりpHを調節し、pH1~12の範囲で使用することもできる。また、感光性平版印刷版の調子再現性改良のために黄色系染料を添加することもできる。有機下塗層の乾燥後の被覆量は、2~200mg/m<sup>2</sup>が適当であり、好ましくは5~100mg/m<sup>2</sup>である。上記の被覆量が2mg/m<sup>2</sup>未満であると汚れ防止等の本来の目的に十分な効果が得られない。また、200mg/m<sup>2</sup>を越えると耐刷力が低下する。

【0103】なお支持体と感光層との密着性を高めるための中間層を設けてもよい。密着性の向上のためには、一般に中間層は、ジアゾ樹脂や、例えばアルミニウムに吸着するリン酸化合物等からなっている。中間層の厚さは任意であり、露光した時に、上層の感光層と均一な結合形成反応を行い得る厚みでなければならない。通常、乾燥固体で約1~100mg/m<sup>2</sup>の塗布割合がよく、5~40mg/m<sup>2</sup>が特に良好である。中間層中におけるジアゾ樹脂の使用割合は、30~100%、好ましくは60~100%である。

【0104】以上のような処理及び下塗り層付与の前に、陽極酸化処理された支持体は、水洗処理されたあと、現像液への陽極酸化皮膜の溶解抑制、感光層成分の残膜抑制、陽極酸化皮膜強度向上、陽極酸化皮膜の親水性向上、感光層との密着性向上等を目的に、以下のような処理を行うことができる。

【0105】そのひとつとしては、陽極酸化皮膜をアルカリ金属の珪酸塩水溶液と接触させて処理するシリケー

ト処理があげられる。この場合、アルカリ金属珪酸塩の濃度は0.1~30重量%、好ましくは0.5~15重量%であり、25℃でのpHが10~13.5である水溶液に5~80℃、好ましくは10~70℃、より好ましくは15~50℃で0.5~120秒間接触させる。接触させる方法は、浸せきでもスプレーによる吹き付けでも、いかなる方法によってもかまわない。アルカリ金属珪酸塩水溶液はpHが10より低いと液はゲル化し、13.5より高いと陽極酸化皮膜が溶解されてしまう。

【0106】本発明に用いられるアルカリ金属珪酸塩は、珪酸钠、珪酸カリウム、珪酸リチウムなどが使用される。アルカリ金属珪酸塩水溶液のpH調整に使用される水酸化物としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化リチウムなどがある。なお、上記処理液にはアルカリ土類金属塩もしくは第IVB族金属塩を配合してもよい。アルカリ土類金属塩としては、硝酸カルシウム、硝酸ストロンチウム、硝酸マグネシウム、硝酸バリウムのような硝酸塩や、硫酸塩、塩酸塩、リン酸塩、酢酸塩、シュウ酸塩、ほう酸塩などの水溶性塩が挙げられる。第IVB族金属塩としては、四塩化チタン、三塩化チタン、フッ化チタンカリウム、シュウ酸チタンカリウム、硫酸チタン、四ヨウ化チタン、塩化酸化ジルコニウムなどが挙げられる。アルカリ土類金属もしくは第IVB族金属塩は単独または2種以上組み合わせて使用する事ができる。これらの金属塩の好ましい範囲は、0.01~10重量%であり、更に好ましくは0.05~5.0重量%である。

【0107】他には、各種封孔処理もあげられ、一般的に陽極酸化皮膜の封孔処理方法として知られている、水蒸気封孔、沸騰水(熱水)封孔、金属塩封孔(クロム酸塩/重クロム酸塩封孔、酢酸ニッケル封孔など)、油脂含浸封孔、合成樹脂封孔、低温封孔(赤血塩やアルカリ土類塩などによる)などを用いる事ができるが、印刷版用支持体としての性能(感光層との密着性や親水性)、高速処理、低コスト、低公害性等の面から水蒸気封孔が比較的好ましい。その方法としては、たとえば特開平4-176690号公報にも開示されている加圧または常圧の水蒸気を連続または非連続的に、相対湿度70%以上・蒸気温度95℃以上で2秒~180秒程度陽極酸化皮膜に接触させる方法などが挙げられる。他の封孔処理法としては、支持体を80~100℃程度の熱水またはアルカリ水溶液に浸漬または吹き付け処理する方法や、これに代えるか或いは引き続き、亜硝酸溶液で浸漬または吹き付け処理することができる。亜硝酸塩の例としては、周期律表のIa、IIa、IIb、IIIB、IVb、IVa、VIIa、VIII族の金属の亜硝酸塩またはアンモニウム塩、ななわち亜硝酸アンモニウムが挙げられ、その金属塩としては、例えばLiNO<sub>2</sub>、NaNO<sub>2</sub>、KNO<sub>2</sub>、Mg(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>、Ca(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>、Zn(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>、Al(NO<sub>2</sub>)<sub>3</sub>、Zr(NO<sub>2</sub>)<sub>4</sub>、Sn(NO<sub>2</sub>)<sub>3</sub>、Cr

( $\text{NO}_2$ )<sub>3</sub>、 $\text{Co}(\text{NO}_2)_2$ 、 $\text{Mn}(\text{NO}_2)_2$ 、 $\text{Ni}(\text{NO}_2)_2$ 等が好ましく、特にアルカリ金属亜硝酸塩が好ましい。亜硝酸塩は2種で併用することもできる。

【0108】処理条件は、支持体の状態及びアルカリ金属の種類により異なるので一義的には決定できないが、例えば亜硝酸ナトリウムを用いた場合には、濃度は一般的には0.001~10重量%、より好ましくは0.01~2重量%、浴温度は一般的には室温から約100℃前後、より好ましくは60~90℃、処理時間は一般的には15~300秒、より好ましくは10~180秒のそれぞれの範囲から選択すればよい。亜硝酸水溶液のpHは8.0~11.0に調製されていることが好ましく、8.5~9.5に調製されていることが特に好ましい。亜硝酸水溶液のpHを上記の範囲に調製するには、例えばアルカリ緩衝液等を用いて好適に調製することができる。該アルカリ緩衝液としては、限定はされないが例えば炭酸水素ナトリウムと水酸化ナトリウムの混合水溶液、炭酸ナトリウムと水酸化ナトリウムの混合水溶液、塩化ナトリウムと水酸化ナトリウムの混合水溶液、塩酸と炭酸ナトリウムの混合水溶液、四ホウ酸ナトリウムと水酸化ナトリウムの混合水溶液等を好適に用いることができる。また、上記アルカリ緩衝液はナトリウム以外のアルカリ金属塩、例えばカリウム塩等も用いることができる。

【0109】以上のような、シリケート処理または封孔処理を施したあと、感光層との密着性をアップさせるために特開平5-278362号公報に開示されている酸性水溶液処理と親水性下塗りを行うことや、特開平4-282637号公報や特開平7-314937号明細書に開示されている有機層を設けてもよい。

【0110】支持体表面に以上のような処理或いは、下塗りなどが施された後、支持体の裏面には、必要に応じてバックコートが設けられる。かかるバックコートとしては特開平5-45885号公報記載の有機高分子化合物および特開平6-35174号記載の有機または無機金属化合物を加水分解および重縮合させて得られる金属酸化物からなる被覆層が好ましく用いられる。これらの被覆層のうち、 $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$ 、 $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ 、 $\text{Si}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$ 、 $\text{Si}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$ 、などの珪素のアルコキシ化合物が安価で入手し易く、それから得られる金属酸化物の被覆層が耐現像液に優れており特に好ましい。

【0111】平版印刷版用支持体として好ましい特性としては、中心線平均粗さで0.10~1.2μmである。0.10μmより低いと感光層と密着性が低下し、著しい耐刷の低下を生じてしまう。1.2μmより大きい場合、印刷時の汚れ性が悪化してしまう。さらに支持体の色濃度としては、反射濃度値として0.15~0.65であり、0.15より白い場合、画像露光時のハレ

ーションが強すぎ画像形成に支障をきたしてしまい、0.65より黒い場合、現像後の検版作業において画像が見難く、著しく検版性が悪いものになってしまう。

【0112】以上のようにして、本発明の画像記録材料を用いた平版印刷用版材を作成することができる。この平版印刷用版材は、赤外線レーザで記録できる。また、紫外線ランプやサーマルヘッドによる熱的な記録も可能である。本発明においては、波長760nmから1200nmの赤外線を放射する固体レーザ及び半導体レーザにより画像露光されることが好ましい。レーザの出力は100mW以上が好ましく、露光時間を短縮するため、マルチビームレーザデバイスを用いることが好ましい。また、1画素あたりの露光時間は20μs以内であることが好ましい。記録材料に照射されるエネルギーは10~300mJ/cm<sup>2</sup>であることが好ましい。

【0113】赤外線レーザにより露光した後、本発明の画像記録材料は、好ましくは、水又はアルカリ性水溶液にて現像される。

【0114】現像液として、アルカリ性水溶液を用いる場合、本発明の画像記録材料の現像液及び補充液としては、従来公知のアルカリ水溶液が使用できる。例えば、ケイ酸ナトリウム、同カリウム、第3リン酸ナトリウム、同カリウム、同アンモニウム、第2リン酸ナトリウム、同カリウム、同アンモニウム、炭酸ナトリウム、同カリウム、同アンモニウム、炭酸水素ナトリウム、同カリウム、同アンモニウム、ほう酸ナトリウム、同カリウム、同アンモニウム、水酸化ナトリウム、同アンモニウム、同カリウム及び同リチウム等の無機アルカリ塩が挙げられる。また、モノメチルアミン、ジメチルアミン、トリメチルアミン、モノエチルアミン、ジエチルアミン、トリエチルアミン、モノイソプロピルアミン、ジイソプロピルアミン、トリエチルアミン、n-ブチルアミン、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、モノイソプロパノールアミン、ジイソプロパノールアミン、エチレンジアミン、ピリジン等の有機アルカリ剤も用いられる。これらのアルカリ剤は単独又は2種以上を組み合わせ用いられる。

【0115】さらに、自動現像機を用いて現像する場合には、現像液と同じものまたは、現像液よりもアルカリ強度の高い水溶液(補充液)を現像液に加えることによって、長時間現像タンク中の現像液を交換することなく、多量の平版印刷用版材を処理できることが知られている。本発明においてもこの補充方式が好ましく適用される。

【0116】現像液及び補充液には現像性の促進や抑制、現像カスの分散及び印刷版画像部の親インキ性を高める目的で必要に応じて種々の界面活性剤や有機溶剤等を添加できる。好ましい界面活性剤としては、アニオン系、カチオン系、ノニオン系及び両性界面活性剤が挙げ

られる。好ましい有機溶剤としてはベンジルアルコール等が挙げられる。また、ポリエチレングリコール若しくはその誘導体、又はポリプロピレングリコール若しくはその誘導体等の添加も好ましい。また、アラビット、ソルビット、マンニット等の非還元糖を添加することもできる。

【0117】さらに、現像液及び補充液には必要に応じて、ハイドロキノン、レゾルシン、亜硫酸または亜硫酸水素酸のナトリウム塩およびカリウム塩等の無機塩系還元剤、さらに有機カルボン酸、消泡剤、硬水軟化剤を加えることもできる。

【0118】このような界面活性剤、有機溶剤及び還元剤等を含有する現像液としては、例えば、特開昭51-77401号に記載されている、ベンジルアルコール、アニオン性界面活性剤、アルカリ剤及び水からなる現像液組成物、特開昭53-44202号に記載されている、ベンジルアルコール、アニオン性界面活性剤、及び水溶性亜硫酸塩を含む水性溶液からなる現像液組成物、特開昭55-155355号に記載されている、水に対する溶解度が常温において10重量%以下である有機溶剤、アルカリ剤、及び水を含有する現像液組成物等が挙げられ、本発明においても好適に使用される。

【0119】以上記述した現像液及び補充液を用いて現像処理された印刷版は、水洗浄、界面活性剤等を含有するリンス液、アラビアガムや澱粉誘導体を含む不感脂化液で後処理される。本発明の画像記録材料を印刷用版材として使用する場合の後処理としては、これらの処理を種々組み合わせる用いることができる。

【0120】近年、製版・印刷業界では製版作業の合理化及び標準化のため、印刷用版材用の自動現像機が広く用いられている。この自動現像機は、一般に現像部と後処理部からなり、印刷用版材を搬送する装置と各処理液槽とスプレー装置とからなり、露光済みの印刷版を水平に搬送しながら、ポンプで汲み上げた各処理液をスプレーノズルから吹き付けて現像処理するものである。また、最近では処理液が満たされた処理液槽中に液中ガイドロール等によって印刷用版材を浸漬搬送させて処理する方法も知られている。このような自動処理においては、各処理液に処理量や稼働時間等に応じて補充液を補充しながら処理することができる。また、電気伝導度をセンサーにて感知し、自動的に補充することもできる。また、実質的に未使用の処理液で処理するいわゆる使い捨て処理方式も適用できる。

【0121】以上のようにして得られた平版印刷版は所望により不感脂化ガムを塗布したのち、印刷工程に供することができるが、より一層の高耐刷力の平版印刷版としたい場合にはバーニング処理が施される。

【0122】平版印刷版をバーニングする場合には、バーニング前に特公昭61-2518号、同55-28062号、特開昭62-31859号、同61-1596

55号の各公報に記載されているような整面液で処理することが好ましい。

【0123】その方法としては、該整面液を浸み込ませたスポンジや脱脂綿にて、平版印刷版上に塗布するか、整面液を満たしたバット中に印刷版を浸漬して塗布する方法や、自動コーターによる塗布等が適用される。また、塗布した後でスキージ又はスキージローラーで、その塗布量を均一にすることは、より好ましい結果を与える。

【0124】整面液の塗布量は一般に0.03~0.8 g/m<sup>2</sup> (乾燥重量)が適当である。

【0125】整面液が塗布された平版印刷版は必要であれば乾燥された後、バーニングプロセッサ（例えば、富士写真フイルム（株）より販売されているバーニングプロセッサ：BP-1300）等で高温に加熱される。この場合の加熱温度及び時間は、画像を形成している成分の種類にもよるが、180~300℃の範囲で1~20分の範囲が好ましい。

【0126】バーニング処理された平版印刷版は、必要に応じて適宜、水洗、ガム引き等の従来行なわれている処理を施すことができるが、水溶性高分子化合物等を含有する整面液が使用された場合にはガム引きなどのいわゆる不感脂化処理を省略することができる。

【0127】このような処理によって得られた平版印刷版はオフセット印刷機等にかかけられ、多数枚の印刷に用いられる。

【0128】

【実施例】以下、実施例により、本発明を詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

(実施例1~6)

[支持体の作成] 99.5%以上のアルミニウムと、Fe 0.30%、Si 0.10%、Ti 0.02%、Cu 0.013%を含むJIS A1050合金の溶湯を清浄化処理を施し、鋳造した。清浄化処理には、溶湯中の水素などの不要なガスを除去するために脱ガス処理し、セラミックチューブフィルタ処理をおこなった。鋳造法はDC鋳造法で行った。凝固した板厚500mmの鋳塊を表面から10mm面削し、金属間化合物が粗大化してしまわないように550℃で10時間均質化処理を行った。次いで、400℃で熱間圧延し、連続焼鈍炉中で500℃60秒中間焼鈍した後、冷間圧延を行って、板厚0.30mmのアルミニウム圧延板とした。圧延ロールの粗さを制御することにより、冷間圧延後の中心線平均表面粗さRaを0.2μmに制御した。その後、平面性を向上させるためにテンションレベラーにかけた。

【0129】次に平版印刷版支持体とするための表面処理を行った。まず、アルミニウム板表面の圧延油を除去するため10%アルミン酸ソーダ水溶液で50℃30秒間脱脂処理を行い、30%硫酸水溶液で50℃30秒間

中和、スマット除去処理を行った。

【0130】次いで支持体と感光層の密着性を良好にし、かつ非画像部に保水性を与えるため、支持体の表面を粗面化する、いわゆる、砂目立て処理を行った。1%の硝酸と0.5%の硝酸アルミを含有する水溶液を45℃に保ち、アルミウェブを水溶液中に流しながら、間接給電セルにより電流密度20A/dm<sup>2</sup>、デューティー比1:1の交番波形でアノード側電気量240C/dm<sup>2</sup>を与えることで電解砂目立てを行った。その後10%アルミン酸ソーダ水溶液で50℃30秒間エッチング処理を行い、30%硫酸水溶液で50℃30秒間中和、スマット除去処理を行った。

【0131】さらに耐摩耗性、耐薬品性、保水性を向上させるために、陽極酸化によって支持体に酸化皮膜を形成させた。電解質として硫酸20%水溶液を35℃で用

<下塗り液>

・エチルメタクリレートと2-アクリルアミド-2-メチル-1-プロパンスルホン酸ナトリウム塩のモル比75:15の共重合体	0.1g
・2-アミノエチルホスホン酸	0.1g
・メタノール	50g
・イオン交換水	50g

【0135】[感光層]次に、下記溶液[P]を調整し、この溶液を調整後ただちに、上記の下塗り済みのアルミニウム板にワイヤーバーを用いて塗布し、温風式乾燥装置にて115℃で45秒間乾燥してネガ型平版印刷版原版[P1-1]～[P6-1]を得た。さらに同じ溶液を30℃にて3日保存した後、同様に塗布乾燥して、ネガ型平版印刷用版材[P1-3]～[P6-3]

<溶液[P]>

・赤外線吸収剤(表1に記載の化合物)	0.10g
・オニウム塩(表1に記載の化合物)	0.30g
・ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート	1.00g
・アリルメタクリレートとメタクリル酸のモル比80:20の共重合体(重量平均分子量12万)	1.00g
・ビクトリアビュアブルーのナフタレンスルホン酸塩	0.04g
・フッ素系界面活性剤	0.01g
・(メガファックF-176、大日本インキ化学工業(株)製)	
・メチルエチルケトン	9.0g
・メタノール	10.0g
・1-メトキシ-2-プロパノール	8.0g

【0137】

い、アルミウェブを電解質中に通搬しながら、間接給電セルにより14A/dm<sup>2</sup>の直流で電解処理を行うことで2.5g/m<sup>2</sup>の陽極酸化皮膜を作成した。

【0132】この後、印刷版非画像部としての親水性を確保するため、シリケート処理を行った。処理は3号珪酸ソーダ1.5%水溶液を70℃に保ちアルミウェブの接触時間が15秒となるよう通搬し、さらに水洗した。Siの付着量は10mg/m<sup>2</sup>であった。以上により作成した支持体のRa(中心線表面粗さ)は0.25μmであった。

【0133】[下塗り]次に、このアルミニウム支持体の下記下塗り液をワイヤーバーにて塗布し、温風式乾燥装置を用いて90℃で30秒間乾燥した。乾燥後の被服量は10mg/m<sup>2</sup>であった。

【0134】

を得た。乾燥後の被覆量は1.3g/m<sup>2</sup>であった。この際用いた赤外線吸収剤とオニウム塩を表1に示す。なお、これらの平版印刷版原版の感光層の赤外線領域での吸収極大における反射濃度を測定したところ、いずれも0.6～1.2の間にあった。

【0136】

【表1】

	平版印刷版	赤外線吸収剤	オニウム塩
実施例1	[P1-1]、[P1-3]	[IR-1]	[OI-2]
実施例2	[P2-1]、[P2-3]	[IR-1]	[ON-2]
実施例3	[P3-1]、[P3-3]	[IR-1]	[OS-2]
実施例4	[P4-1]、[P4-3]	[IR-6]	[ON-5]
実施例5	[P5-1]、[P5-3]	[IR-6]	[OI-7]
実施例6	[P6-1]、[P6-3]	[IR-1]	[OI-2] と [ON-2] を 0.15gずつ
比較例1	[Q1-1]、[Q1-3]	[NK-2014]	[OI-2]
比較例2	[Q2-1]、[Q2-3]	[NK-2014]	[ON-2]
比較例3	[Q3-1]、[Q3-3]	[NK-2014]	[OS-2]

【0138】[露光] 得られたネガ型平版印刷版原版[P1-1]～[P6-1]および[P1-3]～[P6-3]を、水冷式40W赤外線半導体レーザを搭載したCreo社製Trendsetter 3244VFSにて、出力9W、外面ドラム回転数210rpm、版面エネルギー100mJ/cm<sup>2</sup>、解像度2400dpiの条件で露光した。

【0139】[現像処理] 露光後、富士写真フイルム(株)製自動現像機スタブロン900Nを用い現像処理した。現像液は、仕込み液、補充液ともに富士写真フイルム(株)製DN-3Cの1:1水希釈液を用いた。現像浴の温度は30℃とした。また、フィニッシャーは、富士写真フイルム(株)製FN-6の1:1水希釈液を用いた。

【0140】[印刷時の汚れ評価] 以上により得られた平版印刷版[P1-1]～[P6-1]および[P1-3]～[P6-3]を、ハイデルベルグ(株)製印刷機ハイデルSOR-Mにて、市販の油性インキを用いて印刷した。この際、非画像部に汚れが発生するかどうかを

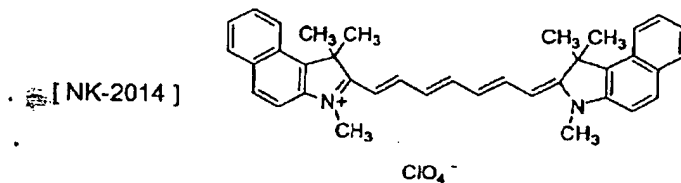
目視にて評価した。結果を表2に示すが、いずれの平版印刷版も汚れは認められなかった。

【0141】[印刷枚数] 次に、平版印刷版[P1-1]～[P6-1]および[P1-3]～[P6-3]を、小森コーポレーション(株)製印刷機リスロンを用いて印刷した。この際、どれだけの枚数が十分なインキ濃度を保って印刷できるかを目視にて評価した。結果を表2に示す。

【0142】(比較例1～3) 実施例1～3で用いた溶液[P]において、本発明に係る赤外線吸収剤の代わりに、日本感光色素研究所(株)製の下記構造を有する赤外線吸収剤NK-2014を用いた以外は、実施例1～3と同様にして、溶液を調整後ただちに塗布乾燥した平版印刷版原版[Q1-1]～[Q3-1]と、同じ溶液を30℃にて3日保存した後、同様に塗布乾燥した平版印刷版原版[Q1-3]～[Q3-3]を得た。使用したオニウム塩などの詳細は前記表1に併記した。

【0143】

【化13】



【0144】得られた平版印刷版原版[Q1-1]～[Q3-1]および[Q1-3]～[Q3-3]を実施例1～6と同様にして、露光、現像処理し平版印刷版[Q1-1]～[Q3-1]および[Q1-3]～[Q3-3]を得た。さらに、実施例1～6と同様にして印

刷し、非画像部に汚れが発生するかどうかを目視にて評価した。結果を表2に示す。

【0145】

【表2】



	平版印刷版	非画像部の汚れ	印刷枚数
実施例1	[P1-1]	発生しない	50,000
	[P1-3]	発生しない	50,000
実施例2	[P2-1]	発生しない	45,000
	[P2-3]	発生しない	44,000
実施例3	[P3-1]	発生しない	41,000
	[P3-3]	発生しない	41,000
実施例4	[P4-1]	発生しない	47,000
	[P4-3]	発生しない	46,000
実施例5	[P5-1]	発生しない	51,000
	[P5-3]	発生しない	51,000
実施例6	[P6-1]	発生しない	42,000
	[P6-3]	発生しない	42,000
比較例1	[Q1-1]	発生しない	20,000
	[Q1-3]	汚れ発生	10,000
比較例2	[Q2-1]	発生しない	18,000
	[Q2-3]	汚れ発生	8,000
比較例3	[Q3-1]	発生しない	17,000
	[Q3-3]	汚れ発生	6,000

【0146】表2に明らかなように、特定構造のシアニン色素を赤外線吸収剤として用いた本発明の平版印刷版は、記録層塗布液の調整後直ちに塗布したもの、塗布液を保存後に塗布したもののいずれも、露光による画像形成後に加熱処理を行うことなく、現像、製版したものであるにもかかわらず、非画像部の汚れが発生することなく、また、数多くの枚数の印刷物を得ることが可能であった。一方、本発明の範囲外の赤外線吸収剤を用いた比較例に関しては、記録層塗布液を調整後ただちに、塗布乾燥して得られた平版印刷版〔Q1-1〕～〔Q3-1〕は、非画像部の汚れが認められなかったが、同じ溶液を30℃にて3日保存した後、塗布乾燥して得られた平版印刷版〔Q1-3〕～〔Q3-3〕は、非画像部に汚れが発生した。また、平版印刷版〔Q1-1〕～〔Q3-1〕は、印刷枚数は実施例のものに比較して少ない傾向が見られ、さらに、保存後の記録層塗布液を用いた

＜溶液〔R〕＞

- ・赤外線吸収剤（表3に記載の化合物） 0.10g
  - ・オニウム塩（表3に記載の化合物） 0.30g
  - ・下記構造の多官能モノマー 1.00g
  - ・4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネートと  
ヘキサメチレンジイソシアネートと  
テトラエチレングリコールと  
2,2-ビス（ヒドロキシメチル）プロピオン酸の  
モル比30:20:30:20の付加重合体  
（重量平均分子量6万） 1.00g
  - ・ビクトリアビュアブルーのナフタレンスルホン酸塩 0.04g
  - ・フッ素系界面活性剤 0.01g
- （メガファックF-176、大日本インキ化学工業（株）製）

平版印刷版〔Q1-3〕～〔Q3-3〕は、印刷枚数が大きく減少した。

【0147】（実施例7、8）実施例1～6で作成した下塗り済みのアルミ支持体に、下記溶液〔R〕を調整し、この溶液を調整後ただちに、ワイヤーバーを用いて塗布し、温風式乾燥装置にて115℃で45秒間乾燥してネガ型平版印刷版原版〔R1-1〕、〔R2-1〕を得た。さらに同じ溶液を30℃にて3日保存した後、同様に塗布乾燥して、ネガ型平版印刷版原版〔R1-3〕、〔R2-3〕を得た。乾燥後の被覆量は1.3g/m<sup>2</sup>であった。この際用いた赤外線吸収剤とオニウム塩を表3に示す。これらの平版印刷版の感光層の赤外線領域での吸収極大における反射濃度を測定したところ、いずれも0.6～1.2の間にあった。

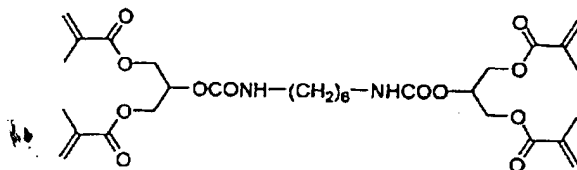
【0148】

- |                     |       |
|---------------------|-------|
| ・メチルエチルケトン          | 5.0g  |
| ・メタノール              | 10.0g |
| ・1-メトキシ-2-プロパノール    | 8.0g  |
| ・乳酸メチル              | 2.0g  |
| ・ $\gamma$ -ブチロラクトン | 2.0g  |

【0149】

【化14】

### モノマーの構造式



【0150】

【表3】

	平版印刷版	赤外線吸収剤	オニウム塩
実施例7	[R1-1]、[R1-3]	[IR-11]	[OI-1]
実施例8	[R2-1]、[R2-3]	[IR-1]と [IR-11]を 0.05gずつ	[ON-5]
比較例4	[S1-1]、[S1-3]	[NK-427]	[OI-1]

【0151】「露光」得られたネガ型平版印刷版原版  
 [R1-1]、[R2-1]および[R1-3]、[R2-3]を、マルチチャンネルレーザヘッドを搭載した富士写真フイルム(株)製Luxel T-9000C TPにて、ビーム1本当たりの出力250mW、外面ドラム回転数800rpm、解像度2400dpiの条件で露光した。

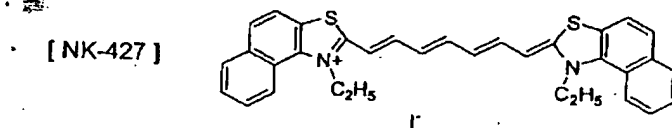
【0152】露光後、実施例1～6と同様にして現像処理を行い、平版印刷版〔R1-1〕、〔R2-1〕および〔R1-3〕、〔R2-3〕を得た。得られた〔R1-1〕、〔R2-1〕および〔R1-3〕、〔R2-3〕を、実施例1～6と同様にして、印刷時の汚れ評価

と印刷枚数の評価を行った。結果を下記表4に示す。

【0153】（比較例4）実施例7、8で用いた溶液[R]において、本発明に係る赤外線吸収剤の代わりに、日本感光色素研究所（株）製の下記構造を有する赤外線吸収剤NK-427を用いた以外は、実施例1〜3と同様にして、溶液を調整後ただちに塗布乾燥した平版印刷用版材[S1-1]と、同じ溶液を30℃にて3日保存した後、同様に塗布乾燥した平版印刷用版材[S1-3]を得た。使用したオニウム塩などの詳細は前記表3に併記した。

【0154】

【化15】



【０１５５】得られた平版印刷版原版〔Ｓ１－１〕、〔Ｓ１－３〕を実施例７，８と同様にして、露光、現像処理し平版印刷版〔Ｓ１－１〕、〔Ｓ１－３〕を得た。さらに、実施例７，８と同様にして印刷し、非画像部に

汚れが発生するかどうかを目視にて評価した。結果を表4に示す

【0156】

【表4】

	平版印刷版	非画像部の汚れ	印刷枚数
実施例7	[R1-1]	発生しない	42,000
	[R1-3]	発生しない	41,000
実施例8	[R2-1]	発生しない	40,000
	[R2-3]	発生しない	40,000
比較例4	[S1-1]	発生しない	19,000
	[S1-3]	汚れ発生	6,000

【0157】表4に明らかなように、本発明の実施例である平版印刷版[R1-1]、[R2-1]および[R1-3]、[R2-3]は、いずれも非画像部に汚れが発生せず、また数多くの枚数の印刷が可能であった。一方、本発明の範囲外の赤外線吸収剤を用いた比較例においては、記録層塗布液を調整後ただちに、塗布乾燥して得られた平版印刷版[S1-1]は、汚れが認められなかったが、同じ溶液を30℃にて3日保存した後、塗布乾燥して得られた平版印刷版[S1-3]は、非画像部に汚れの発生が認められた。また、平版印刷版[S1-1]は、用いた赤外線吸収剤が異なる以外は同じ条件で得られた実施例7に比較して印刷枚数が少なく、さら

に、保存後の塗布液を用いた平版印刷版[S1-3]では、印刷枚数が大きく減少した。

【0158】

【発明の効果】本発明によれば、赤外線を放射する固体レーザ及び半導体レーザを用いて記録することにより、コンピューター等のデジタルデータから直接記録可能であり、平版印刷版として用いた場合、画像形成時の加熱処理を行わなくても、良好な印刷物が多数枚得られるネガ型画像記録材料を提供することができる。さらに、記録層塗布液の保存安定性に優れ、長期保存が可能なネガ型画像記録材料を提供することができる。

フロントページの続き

Fターム(参考) 2H025 AA11 AA12 AB03 AB09 AC08  
AD01 BC13 BC42 CA43 CB00  
CC11 FA10  
2H096 AA06 BA05 EA04 EA23  
2H114 AA04 AA23 AA24 BA10 DA43  
DA50 DA52 DA53 DA55 DA56  
DA60 EA01 EA03